COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

En date du 13 Juillet 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

TOME CENT TRENTE ET UNIÈME.

JUILLET — DÉCEMBRE 1900.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 JUILLET 1900,

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE LÉVY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** adresse les félicitations de l'Académie à M. Berthelot, élu récemment Membre de l'Académie française en remplacement de M. *Joseph Bertrand*.

M. le **Ministre de l'Instruction publique** adresse l'ampliation du Décret par lequel M. le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. *Giard*, pour remplir dans la Section d'Anatomie et Zoologie la place laissée vacante par le décès de M. *Milne-Edwards*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Giard** prend place parmi ses Confrères.

Communication de M. **Darboux**, *relative à l'Association internationale des Académies.*

« L'Académie se rappelle qu'à la suite de la mission qu'elle nous avait confiée, à M. Moissan et à moi, elle a donné son adhésion au « Projet de » Statuts pour l'Association internationale des Académies » élaboré par les délégués des neuf Académies représentées à la Conférence qui s'est tenue à Wiesbaden au commencement du mois d'octobre dernier, sur l'invitation de l'Académie de Berlin.

» L'Association internationale est maintenant constituée; les membres de cette Association sont les 18 Académies suivantes :

1.	Académie Royale des Sciences	Amsterdam.
2.	Académie Royale des Sciences de Prusse	Berlin.
3.	Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique	Bruxelles.
4.	Académie hongroise des Sciences	Budapesth.
5.	Académie des Sciences	Christiania.
6.	Société Royale des Sciences	Göttingue.
7.	Académie Royale des Sciences de Danemark	Copenhague.
8.	Société Royale des Sciences de Saxe	Leipzig.
9.	Société Royale	Londres.
10.	Académie Royale des Sciences de Bavière	Munich.
11.	Académie des Inscriptions et Belles-Lettres	Paris.
12.	Académie des Sciences	Paris.
13.	Académie des Sciences morales et politiques	Paris.
14.	Académie Impériale des Sciences	Saint-Pétersbourg.
15.	Académie Royale des Lincei	Rome.
16.	Académie Royale des Sciences de Suède	Stockholm.
17.	Académie Nationale des Sciences	Washington.
18.	Académie Impériale des Sciences	Vienne.

» Parmi les Académies invitées à donner leur adhésion, une seule, l'Académie Royale d'Histoire de Madrid, n'a pas encore répondu à l'appel de la Conférence de Wiesbaden.

» Le projet de Statuts prévoit d'ailleurs l'accession de nouvelles Sociétés savantes, et il indique au § 2 les conditions et les formalités qui seront nécessaires pour l'admission d'une nouvelle Académie.

» L'Association comprend deux Sections : la Section des Lettres et la Section des Sciences.

» Ses organes sont :

» L'Assemblée générale,

» Le Comité.

» En principe, l'Assemblée générale se tient tous les trois ans et chaque Académie y envoie autant de délégués qu'elle le juge nécessaire; mais chaque Académie ne dispose que d'un vote, qui doit être émis par un des membres de sa délégation.

» Dans l'intervalle entre deux Assemblées générales, l'Association est représentée par le Comité; chaque Académie y envoie un seul de ses membres si elle participe aux travaux d'une seule des deux Sections des Lettres et des Sciences; elle envoie deux délégués lorsqu'elle fait partie des deux Sections.

» Parmi les dix-huit Académies, douze appartiennent à la fois aux deux Sections et enverront, par suite, deux délégués au Comité.

» Des six autres, quatre, à savoir :

» La Société Royale de Londres,

» L'Académie des Sciences de Paris,

» L'Académie de Stockholm,

» L'Académie Nationale de Washington,

appartiennent à la seule Section des Sciences; deux :

» L'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres,

» L'Académie des Sciences morales et politiques,

appartiennent à la Section des Lettres.

» Par conséquent, le Comité se composera en séance plénière de 30 délégués.

» La Section des Sciences comprendra 16 d'entre eux.

» La Section des Lettres comprendra les 14 autres.

» En séance plénière du Comité, les deux délégués d'une Académie ne disposeront que d'un suffrage.

» Après des retards inévitables en pareille matière, toutes les Académies, sauf deux ou trois, ont fait connaître les noms de leurs délégués.

» La présidence du Comité de l'Association appartient, en principe, au délégué de l'Académie dite *principale* (*Vorort*). L'Académie principale est celle du lieu dans lequel doit se réunir la prochaine Assemblée générale.

» La Conférence de Wiesbaden ayant décidé, dans un sentiment dont

nous ne pouvons que lui être reconnaissants, que la première Assemblée générale de l'Association internationale se tiendrait à Paris en 1900, il se présentait une difficulté que les Statuts n'avaient pas prévue. Trois Académies siégeant à Paris faisaient partie de l'Association. Il fallait décider à laquelle appartiendrait pour cette fois la direction. Les délégués des trois Académies de l'Institut de France se sont réunis et, d'un commun accord, ils ont décidé de confier cette année la présidence de l'Association à l'Académie des Sciences qui, la première, a donné son adhésion et qui d'ailleurs a été activement mêlée aux pourparlers à la suite desquels l'Association a été constituée.

» Ils ont décidé, de plus, que la première Session du Comité se tiendrait à Paris, vers la fin de juillet, la première Séance étant fixée au mardi 31 juillet, à 9^h30 du matin, au Palais de l'Institut.

» L'ordre du jour de cette première Session comprendra la préparation d'un projet de Règlement pour le Comité, la fixation de la date précise et de l'ordre du jour de la prochaine Assemblée générale. Déjà la Société Royale de Londres, qui a joué un rôle si actif dans la formation de l'Association, nous a signalé un projet qu'elle se propose de soumettre à l'approbation de cette prochaine Assemblée générale : il s'agit de la mesure d'un arc étendu de méridien dans l'intérieur de l'Afrique.

» L'Académie, en donnant son adhésion, a pris connaissance des Statuts de la nouvelle Association. Je n'ai pas besoin de rappeler avec quelle prudence et quelle sagesse ils ont été préparés.

» Le but de l'Association est de préparer, de promouvoir les travaux scientifiques d'intérêt général qui seront proposés par une des Académies constituantes et, d'une manière générale, de faciliter les rapports scientifiques entre les différents pays.

» Dans chaque cas particulier, chaque Académie se réserve le droit de prêter ou de refuser son concours, ainsi que le choix des voies à prendre ou des moyens à employer.

» Si ces principes sont suivis, comme tout nous permet de l'espérer, l'Association deviendra un puissant instrument d'étude, de concorde et de progrès scientifique; elle se placera rapidement au premier rang de ces Associations scientifiques internationales dont le rôle ne peut être que bienfaisant.

» Fidèles aux principes qu'elles ont toujours suivis, les trois Académies de l'Institut de France que la nature de leurs études appelait dans l'Asso-

ciation s'efforceront de lui assurer le succès et l'influence qu'ont rêvés pour elle ses promoteurs.

» En terminant, j'appellerai l'attention sur une disposition particulière des Statuts qui intéressera, j'en suis sûr, quelques-uns de nos Confrères.

» Pour la prise en considération, l'étude ou la préparation d'entreprises et de recherches scientifiques d'intérêt international, des Commissions internationales spéciales peuvent, sur la proposition d'une ou de plusieurs des Académies associées, être instituées, soit par l'Assemblée générale ou une de ses deux Sections, soit, dans l'intervalle entre deux Assemblées générales, par le Comité ou l'une de ses deux Sections. »

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Échauffement permanent mais inégal, par rayonnement, d'un mur d'épaisseur indéfinie, ramené au cas d'un échauffement analogue par contact.* Note de M. **J. Boussinesq**.

« I. Je donnerai maintenant deux exemples d'échauffement *permanent*, où le cas du rayonnement se ramène de même au cas du contact ([1]).

» Le plus simple sera encore relatif à notre mur, d'épaisseur ou profondeur indéfinie, sous sa face $x = 0$ illimitée en longueur et largeur. Mais la température extérieure u_e y sera supposée très variable avec les coordonnées y, z parallèles à cette face; et, par suite, la température interne u dépendra de y, z et x. Il s'agira, par exemple, d'évaluer les températures partielles u acquises à la longue par la croûte terrestre, sous l'action solaire considérée dans sa partie permanente, en admettant que cette action soit modifiée (comme elle paraît l'être, en effet, souvent) par diverses conditions atmosphériques, au point de présenter de sensibles inégalités locales.

» II. Imaginons d'abord qu'il existe, devant ou sur la face $x = 0$, un nombre limité de sources extérieures rayonnantes produisant, au-dessus des points $(0, y, z)$ du sol, des températures, $u_e = f(y, z)$ arbitrairement données, mais cependant nulles en dehors d'une région assignée σ du plan des yz, vers le milieu de laquelle nous aurons pris l'origine des coordonnées. Les points du sol ou du mur infiniment éloignés de cette région se trouveront donc à la température uniforme choisie pour zéro; et les

([1]) Voir les précédents *Comptes rendus*, p. 1579, 1652 et 1731.

équations du problème seront évidemment

(1) (pour $x > 0$) $\Delta_2 u = 0$,

(2) (pour $x = 0$) $u - \frac{1}{h}\frac{du}{dx} = u_e = f(y, z)$,

(3) (pour $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ infini) $u = 0$,

la fonction arbitraire $f(y, z)$ étant d'ailleurs, par hypothèse, nulle hors de la région limitée σ du plan des yz.

» III. Le cas de l'échauffement permanent par contact serait celui où, h étant infini, u se confondrait, à la surface, avec u_e. L'idée vient alors immédiatement de satisfaire aux relations (1) et (3) au moyen du potentiel newtonien d'une mince couche matérielle m, que l'on se représenterait étalée sur la région σ de la surface. En appelant $\rho(b, c)$ la densité, par unité d'aire, de cette couche fictive, au point de σ qui a les coordonnées $x = 0$, $y = b$, $z = c$, et $r = \sqrt{x^2 + (y - b)^2 + (z - c)^2}$ la distance du point intérieur quelconque (x, y, z) du mur au point $(0, b, c)$ de la superficie, ou à l'élément dm de la couche fictive qui couvre l'élément $d\sigma$ de surface comprenant ce même point $(0, b, c)$, le potentiel dont il s'agit, à paramètre Δ_2 nul hors de la couche ou, en particulier, dans tout l'intérieur du mur, sera

$$\int \frac{dm}{r} = \int_\sigma \frac{\rho(b, c)\, d\sigma}{r} = \int_\sigma \frac{\rho(b, c)\, d\sigma}{\sqrt{x^2 + (y - b)^2 + (z - c)^2}}.$$

Et il est évident, la masse $\int dm$ se trouvant localisée sur la région σ, qu'il satisfera aussi à la condition (3). Il ne lui resterait donc, pour convenir au problème dans le cas du contact, qu'à vérifier la condition (2) prise avec h infini, ou à égaler $f(y, z)$ à la limite $x = 0$. Or, pour $x = 0$, le potentiel n'a pas des rapports simples avec la fonction ρ qui sert à le former. Mais on sait [1] que sa dérivée en x, $\frac{d}{dx}\int \frac{dm}{r}$, en a, au contraire, et se réduit à $-2\pi\rho(y, z)$ quand l'abcisse positive x tend vers zéro. De plus, cette dérivée en x du potentiel vérifie évidemment, tout comme le potentiel lui-même, l'équation linéaire (1) à coefficients constants, et la condition (3).

---

[1] Voir, par exemple, mon *Cours d'Analyse infinitésimale pour la Mécanique et la Physique* (*Calcul intégral, Compléments*, p. 224*).

Si donc on essaie de l'adopter pour u, sa valeur devenant $-2\pi\rho(y, z)$ sur la face $x=0$, cette dérivée transformera l'équation (2), prise avec h infini, en celle-ci,

$$-2\pi\rho(y, z)=f(y, z),$$

qui se trouvera dès lors satisfaite si l'on attribue, à la densité, *disponible*, $\rho(y, z)$ de la couche, la formule $-\frac{f(y, z)}{2\pi}$.

» Ainsi, l'on aura, comme solution du cas de l'échauffement permanent par contact,

$$(4)\quad \left\{ \begin{aligned} u &= -\frac{1}{2\pi}\frac{d}{dx}\int_\sigma \frac{f(b, c)\,d\sigma}{r} \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \frac{f(b, c)\,x\,d\sigma}{r^3} = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \frac{f(b, c)\,x\,d\sigma}{[x^2+(y-b)^2+(z-c)^2]^{\frac{3}{2}}}. \end{aligned} \right.$$

» IV. Cela posé, il est évident que notre fonction auxiliaire $\varphi=u-\frac{1}{h}\frac{du}{dx}$ vérifie précisément, quand l'échauffement se fait par rayonnement, les équations mêmes qui déterminent u quand il se fait par contact. Nous aurons donc

$$(5)\qquad \varphi(x, y, z)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \frac{f(b, c)\,x\,d\sigma}{[x^2+(y-b)^2+(z-c)^2]^{\frac{3}{2}}}.$$

» Il ne reste plus qu'à intégrer l'équation, simplement différentielle en x, reliant u à φ, laquelle est encore celle des problèmes précédents, avec la même condition accessoire $u=\varphi=\text{const.}$ (pour $x=\infty$). Par suite, l'expression de u en fonction de φ continue à être

$$h\int_0^\infty \varphi(x+\zeta, y, z)e^{-h\zeta}d\zeta,$$

sauf la présence des variables y, z au lieu de t. Et, vu l'expression actuelle (5) de φ, l'on aura

$$(6)\qquad u=\frac{h}{2\pi}\int_0^\infty e^{-h\zeta}d\zeta\int_\sigma \frac{f(b, c)\,(x+\zeta)\,d\sigma}{[(x+\zeta)^2+(y-b)^2+(z-c)^2]^{\frac{3}{2}}}.$$

» V. Imaginons maintenant que la région σ exposée au rayonnement des sources de chaleur (ou de froid) s'étende de plus en plus dans les deux

sens de la longueur et de la largeur, mais en affectant, sur toute aire suffisamment grande, une température extérieure moyenne nulle, c'est-à-dire égale à une température générale uniforme, prise pour zéro, que l'on veut faire acquérir à tous les points intérieurs très éloignés.

» Alors, aux grandes distances x de la surface, φ et, par suite, u continueront à tendre vers zéro, malgré l'accroissement indéfini de l'étendue et du nombre des sources.

» On le reconnaît, en démontrant d'abord que le second membre de (5) n'excède jamais la plus forte valeur absolue donnée, que j'appellerai M, de la fonction $f(y, z)$, même quand on y prend *positivement* tous les éléments de l'intégrale définie $\int_\sigma \cdot$ En effet, ce second membre est alors inférieur à l'expression $\frac{\mathrm{M}x}{2\pi}\int_\sigma \frac{d\sigma}{r^3}\cdot$ Or menons, du point (x, y, z), la perpendiculaire x au plan des yz, et, autour de son pied comme centre, traçons dans ce plan des couronnes élémentaires $2\pi \mathrm{R}\, d\mathrm{R} = 2\pi r\, dr$, d'un rayon intérieur R allant graduellement depuis zéro jusqu'à l'infini. L'expression ci-dessus, où r croîtra de x à l'infini, deviendra $\mathrm{M}x\int_x^\infty \frac{dr}{r^2} = \mathrm{M}$. Ainsi, les valeurs (5) de φ ne peuvent pas excéder la limite finie M, même quand on prend tous les éléments avec le même signe.

» Cela posé, si la distance, x, du point considéré (x, y, z) à la couche, est beaucoup plus grande que les dimensions de chacune des parties de celle-ci où la densité moyenne s'annule, on n'altérera que d'une très petite fraction de leurs valeurs la distance r relative à chaque élément dm de masse et aussi, par suite, l'élément d'intégrale qui s'y rapporte dans (5), en déplaçant à volonté dm dans l'étendue (de dimensions restreintes) dont il s'agit, notamment en y répartissant uniformément les masses positives et les masses négatives, de manière à y rendre la densité effective égale à la densité moyenne zéro. Alors, sans changer dans un rapport appréciable chacune des deux sommes partielles des éléments positifs et des éléments négatifs, ni, par suite, leur total arithmétique inférieur à M, on aura évidemment réduit à zéro leur total algébrique, ou à l'unité le rapport de leurs deux valeurs absolues. C'est dire que, avant leurs légères altérations relatives, les deux sommes partielles avaient leur rapport absolu très voisin de l'unité, et, par suite, leur total algébrique égal à une fraction évanouissante de leur total arithmétique, inférieur à M.

» Donc $\varphi(x, y, z)$ tend vers zéro quand x grandit; et il en est de même, à plus forte raison, de u, que sa formule $\int_0^\infty e^{-h\zeta}\varphi(x+\zeta, y, z)\,h\,d\zeta$ fait évidemment inférieur à $\varphi(x, y, z)\int_0^\infty e^{-h\zeta}h\,d\zeta = \varphi(x, y, z)$.

» Ainsi, les inégalités locales d'échauffement de l'espace extérieur et, par suite, de la face $x = 0$ du mur ou de la croûte terrestre considérée, s'atténueront dans l'intérieur, jusqu'à devenir insensibles aux profondeurs x assez grandes par rapport aux dimensions des espaces qui sont, sur la surface, les sièges de ces inégalités.

» La formule (6) est due à Poisson; il l'a obtenue comme cas limite de la solution analogue concernant la sphère et à laquelle il nous reste à appliquer notre méthode de réduction. »

CHIMIE. — *Gaz combustibles de l'air : air des bois; air des hautes montagnes;* par M. **Armand Gautier.**

« La combustion totale, sur une colonne indéfinie d'oxyde de cuivre au rouge [1], des gaz oxydables qu'on rencontre dans l'air des villes populeuses comme Paris, nous a conduit aux poids moyens : *carbone*, $12^{\text{mgr}},2$; *hydrogène*, $4^{\text{mgr}},31$ pour 100 litres d'air calculé sec à 0° et 760^{mm}. Le rapport pondéral $\frac{C}{H}$ de ces quantités, $\frac{12,2}{4,31} = 2,9$, se confond presque avec le rapport théorique 3 qui caractérise le gaz des marais. Mais j'ai établi, par expérience directe, qu'en réalité la combustion du méthane, quand on le dilue de grands volumes de gaz inertes ou d'air décarburé, donne toujours, même pour des dilutions pouvant varier dans de larges limites (de $\frac{1}{4000}$ à $\frac{1}{15000}$) le rapport $\frac{C}{H} = 2,4$. Il faut donc, pour que le rapport moyen du carbone à l'hydrogène combustible de l'air des villes atteigne 3, que cet air, au centre des cités industrielles et populeuses, contienne des hydrocarbures plus riches en carbone que CH^4 [2], et par conséquent aussi que

---

[1] J'ai montré que 70^{cm} à 80^{cm} de CuO au rouge naissant suffisent pratiquement.

[2] Ainsi que je l'ai déjà établi, les traces de CO, d'alcool, etc., de l'air des villes n'élèvent pas sensiblement le poids du carbone combustible et, vu leur très faible masse, n'influent pas sur le rapport $\frac{C}{H} = 3$ qui résulte de l'ensemble de mes déterminations (Voir mes dosages de CO en *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1303).

de l'hydrogène libre vienne rétablir le rapport moyen $\frac{C}{H} = 3$ donné par l'expérience.

» Ces hydrocarbures de l'air des villes proviennent-ils du sol où fermentent sans cesse des détritus organiques? Viennent-ils des fumées et autres produits gazeux industriels? Ont-ils en partie pour origine le fonctionnement des multitudes d'hommes et d'animaux rassemblés sur un même point? S'il en est ainsi, les gaz combustibles d'origine urbaine venant à disparaître, l'hydrogène et le carbone devraient diminuer ou disparaître simultanément [1], et si l'air atmosphérique contient normalement un peu de gaz des marais, à la campagne le rapport $\frac{C}{H}$ doit se rapprocher du rapport expérimental 2,4, et tomber même au-dessous si ce gaz est mélangé, dans l'air pur, d'hydrogène libre. Il était donc possible d'examiner chacune de ces hypothèses en constatant ce que devient ce rapport $\frac{C}{H}$ pour l'air réputé le plus possible exempt de toute souillure.

» *Air des bois.* — Pour ces nouvelles recherches j'ai choisi d'abord l'air des bois; celui de la campagne, avec les cultures, les fumures, les remuements du sol, les fermes, leurs fumées et leurs habitants ne m'a pas paru offrir des garanties suffisantes de pureté. Les bois, en juillet, alors qu'en pleine végétation ils contribuent à purifier et oxygéner l'air, au moment où les détritus foliacés de l'année précédente ont séché ou disparu, m'ont semblé offrir les bonnes conditions, que je cherchais, d'isolement et de pureté de l'air.

» J'ai installé mes appareils au milieu des bois de chênes, pins et bouleaux de Lainville (Seine-et-Oise), à 70^{km} de Paris, à une altitude de 187^{m}, dans une maisonnette inhabitée au centre d'une clairière. La prise d'air se faisait à 20 mètres de la maison et à $1^{m},80$ au-dessus du sol, dans un petit verger abandonné. Je veillai, durant le temps que durèrent ces expériences, à ce qu'aucun foyer de fumée ne se produisît aux environs. La partie de mes appareils destinée à doser l'oxyde de carbone était supprimée. Le tube à CuO était chauffé sur $0^{m},30$ de longueur par une rampe de becs Primus [2]. L'air filtré sur coton de verre était aspiré et mesuré dans un grand gazomètre gradué à écoulement d'eau. Les expériences

---

[1] On sait qu'il n'est question ici que des gaz combustibles neutres et non de ceux qui tels que H^2S sont arrêtés, dans mes appareils, par les laveurs alcalins.

[2] Voir *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 632.

furent menées comme à Paris. Elles durèrent chacune environ un jour et une nuit. Les résultats en sont consignés au Tableau suivant :

Quantités de carbone et d'hydrogène combustibles contenues dans l'air des bois.

Dates.	État du temps.	Volume de l'air calculé sec à 0° et 760mm.	H^2O formée exprimée en milligr.	CO^2 formé exprimé en milligr.	H (en mgr.) calculé pour 100 litres d'air à 0° et 760mm.	C (en mgr.) calculé pour 100 litres d'air à 0° et 760mm.	$\frac{C}{H}$ en poids.
27 et 28 juillet 1898.	Temps couvert. Orageux. Vent N.-O.	lit 44,3	mgr 7,2	mgr 5,1	mgr 1,8	mgr 3,16	1,79
28 et 29 juillet 1898.	Temps couvert. Pluie légère. Vent O. puis N.	107,7	15,9	13,1	1,63	3,34	2,07
29 et 30 juillet 1898.	Temps couvert. Pluie la nuit. Vent N.-NO. puis N.	128,34	13,9	17,1	1,20	3,70	3,10

Moyenne pour 100 litres d'air sec à 0° et 760mm (Colonne de 0m,30 de CuO) :

$$H = 1^{mgr},54, \qquad C = 3^{mgr},4.$$

$$\text{Rapport en poids : } \frac{C}{H} = \frac{3,4}{1,54} = 2,2.$$

» Le rapport $\frac{C}{H}$ qui, dans ces conditions, est 3,5 pour l'air de Paris [1] tombe à 2,2 dans l'air des bois.

» On remarquera que ce rapport $\frac{C}{H}$ n'a pas diminué par suite de l'augmentation de H dont la quantité moyenne s'est abaissée, au contraire, à $1^{mgr},54$ pour 100 litres d'air pris dans les bois au lieu de $1^{mgr},95$ pour le même volume d'air de Paris. Le rapport $\frac{C}{H}$ a diminué parce que le carbone combustible, qui était de $6^{mgr},80$ par 100 litres à Paris, est tombé à $3^{mgr},4$

[1] Il est de 3,5 quand on opère, comme ici, avec une seule colonne de 0m,30 de CuO au rouge; mais pour une colonne indéfinie de CuO, ce rapport devient 2,9 pour Paris et 1,80 pour l'air des bois.

dans l'air des bois. Dans celui-ci, l'hydrogène et le carbone ont diminué, mais le dernier bien plus que le premier. Il existe donc notoirement des hydrocarbures dans l'air des bois, mais le rapport pondéral trouvé pour cet air $\frac{C}{H} = 2,2$ (1,8 quand on opère avec une colonne de CuO indéfinie), inférieur au rapport 2,4 qu'a donné l'expérience directe pour le gaz des marais, dilué à $\frac{15}{100000}$, indique que les hydrocarbures en question, tout en se rapprochant singulièrement du méthane, sont notoirement mélangés d'hydrogène. On remarquera, en effet, que le gaz méthane CH^4 est le plus riche des hydrocarbures en hydrogène, et que l'on a trouvé dans les produits de la combustion de l'air des bois bien plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour constituer le gaz CH^4.

» *Air des hautes montagnes.* — Tout en étant beaucoup plus pur que l'air des villes, l'air des bois contient donc des hydrocarbures et de l'hydrogène. Ces principes sont-ils des constituants *necessaires* de l'atmosphère, ou bien disparaissent-ils, ensemble ou séparément, dans un air plus pur encore?

» Boussingault a noté des traces de gaz des marais dans les produits de la respiration végétale: Maquenne y a signalé un peu d'alcool méthylique; Polacci a même cru y trouver de l'hydrogène en faible proportion, ce que mes expériences ci-dessus ne confirment pas. Le sol des bois, même l'été, peut aussi influer par ses émanations sur l'air recueilli près de sa surface. J'ai donc essayé de me mettre à l'abri de toutes ces influences, en transportant mes appareils sur les hautes montagnes, dans des contrées entièrement rocheuses, presque dénuées de végétaux et loin de toute habitation humaine.

» J'ai choisi le mont Canigou, dans les Pyrénées. Sa masse, détachée de l'ensemble de la chaîne, s'élève à 2785^{m}. Ses vallées ont été, en grande partie, déboisées pour l'exploitation minière; au-dessus de 2000^{m}, on ne trouve que quelques rares pins rabougris. Je me suis établi au pied de la cheminée du pic, à une altitude de 2400^{m}, sur une esplanade entièrement rocheuse, battue par les vents, dite *Haut du Pla de Cadi.* — Notre appareil fut monté, le 6 août 1898, dans une mauvaise cabane de pierre, alors remplie de neige, autrefois construite pour les officiers espagnols de la Carte d'État-Major, non loin du sommet du pic où, en 1842, Laugier, Petit, Mauvais et Arago firent leurs observations magnétiques. Je m'étais arrangé pour éloigner tout être vivant autre que mon préparateur et un guide.

» La prise d'air fut établie au milieu d'un grand névé, à 30^{m} de la

cabane et à 2^{m} au-dessus du sol. L'air filtré sur coton de verre arrivait à mes appareils par le tube d'étain qui avait servi à mes expériences antérieures. Le temps resta généralement beau; le vent, presque toujours ouest ou sud-ouest, nous apportait l'air qui avait passé sur les arêtes rocheuses et dénudées de l'ensemble de la chaîne.

» Le Tableau qui suit donne les résultats obtenus dans trois expériences ayant duré chacune vingt-quatre heures environ, et veillées jour et nuit.

Quantités d'hydrogène et de carbone combustibles contenues dans l'air de la haute montagne.

Dates.	État du temps.	Volume de l'air circulant calculé sec à 0° et 760^{mm}.	H^2O formée comptée en milligr.	CO^2 formé compté en milligr.	H (en mgr.) pour 100 litres d'air à 0° et 760^{mm}.	C (en mgr.) pour 100 litres d'air à 0° et 760^{mm}.	$\frac{C}{H}$ en poids.
6 au 7 août 1898.	Très beau temps. Vent faible S-SO. $t = 11°,7$; $8°,5$; $10°,8$. H = 588^{mm} et 573^{mm}.	lit 89,3	mgr 15,9	mgr 2,0	mgr 1,98	mgr 0,61	0,31
7 au 8 août.	Beau temps. Vent O-NO. $t = 19°,6$ à $12°,7$. H = 583^{mm} et 581^{mm}.	82,8	15,7	2,6	2,10	0,85	0,40
8 au 9 août.	Beau temps le matin, puis pluie froide et brouillard. Vent O-SO et SO. $t = 17°,5$ et $0°$. H = 578^{mm} et 584^{mm}.	73,9	12,2	1,40	1,83	0,53	0,29

Moyenne (pour une colonne de 0^{m},30 CuO) par 100^{lit} d'air à 0° et 760^{mm} :

$$H = 1^{mgr},97, \qquad C = 0^{mgr},66.$$

$$\text{Rapport : } \frac{C}{H} = 0,33.$$

» Ainsi le rapport en poids $\frac{C}{H}$, du carbone à l'hydrogène combustible, qui était de 3,49 dans l'air de Paris, de 2,2 dans l'air des bois, tombe ici à 0,33, c'est-à-dire qu'à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère, et qu'on se met ainsi à l'abri des souillures artificielles de l'industrie humaine et de la vie animale, aussi bien que des émanations originaires de l'humus ou des végétaux, les hydrocarbures de l'air tendent à disparaître. Si, étant donnée la production continue de méthane dans les fermentations vaseuses

du sol, et le rapport que nous avons trouvé pour l'air des villes $\frac{C}{H} = 3$, caractérisant théoriquement le gaz des marais, nous partons de l'hypothèse très plausible que la majeure partie des hydrocarbures introduits pour ainsi dire artificiellement dans l'air ordinaire, par le sol, les plantes et les animaux, est constituée par ce gaz, on peut, d'après le carbone recueilli dans nos expériences, calculer les quantités qui en seraient contenues dans les différents airs. On trouverait ainsi que celui de Paris contient $22^{cc},6$ de méthane; celui des bois $11^{cc},3$; celui des hautes montagnes $2^{cc},19$ par 100 litres calculés à 0° et 760^{mm} (1).

» $2^{cc},19$ de gaz des marais contiennent $0^{mgr},394$ d'hydrogène, et comme le gaz méthane est l'hydrocarbure le plus riche en hydrogène, il s'ensuit que dans l'air des montagnes, il existe au plus $0^{mgr},394$ d'hydrogène par 100 litres provenant des hydrocarbures. Or, nous y avons trouvé $1^{mgr},97$ d'hydrogène total combustible. La différence, soit $1^{mgr},546$, ne peut donc être que de l'hydrogène libre. Elle répond à $17^{cc},3$ d'hydrogène pour 100^{lit} d'air (2).

» Il résulte de ces expériences que l'air des hautes régions, recueilli dans les contrées le plus possible dénuées d'animaux, de plantes et d'humus, est presque entièrement privé d'hydrocarbures, mais contient bien près de 2 dix-millièmes de son volume d'hydrogène libre. Toutefois, même à ces altitudes il existe encore quelques maigres végétaux herbacés, et le sol, quoique presque entièrement rocheux, n'est pas exempt de toute fermentation. Bien qu'en grande partie venu des hautes régions de l'atmosphère, l'air en glissant à la surface des crêtes montagneuses a pu recevoir par ses couches inférieures une partie des émanations des régions sous-jacentes riches en plantes et en animaux. Quelque minime que soit, pour l'air des grandes altitudes, cette influence que démontrent les dosages croissants de carbone de l'air de la montagne à celui de la forêt et des villes, j'ai tenté de m'en mettre à l'abri. Les résultats que je dois faire connaître à l'Académie sont relatifs à l'air de la mer; ils viendront pleinement confirmer et préciser les conclusions du présent Mémoire. »

---

(1) En calculant la combustion de l'air sur une colonne de CuO indéfinie.

(2) $17^{cc},3 \times \frac{10}{7} = 24^{cc},6$ si l'on calculait les résultats de la combustion pour une colonne de CuO indéfinie, mais ce dernier nombre est notoirement un peu élevé parce qu'il comprend une partie de l'hydrogène des hydrocarbures dont le carbone échappe à la combustion. Nous verrons que la vraie valeur de H libre de l'air est, en effet, comprise entre ces deux chiffres.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'éther αα-diméthyl-γ-cyanotricarballylique et de l'acide αα-diméthyltricarballylique.* Note de MM. **A. Haller** et **G. Blanc.**

« L'acide αα-diméthyltricarballylique $C^8H^{12}O^6$ est un des nombreux produits de dégradation qu'on obtient en oxydant quelques dérivés terpéniques, en particulier ceux qui se rattachent au pinène et au camphène. Son étude présente donc une certaine importance au point de vue de la détermination des formules de constitution dans cette série.

» Tiemann et Semmler ([1]) ont été les premiers à obtenir cet acide en soumettant l'acide pinonique $C^{10}H^{16}O^3$, qui lui-même est un produit d'oxydation du pinène, à l'action d'une solution alcaline de permanganate de potasse. Dans cette réaction il se forme en même temps de l'acide isocamphoranique $C^9H^{12}O^6$ et de l'acide oxytriméthylsuccinique $C^7H^{12}O^5$.

» M. Bæyer ([2]) obtint, un peu plus tard, le même acide en oxydant l'acide cétoisocamphoronique $C^9H^{12}O^7$ au moyen de l'acide acétique et du peroxyde de plomb.

» Alors que Tiemann et Semmler se sont bornés à admettre pour leur dérivé la formule d'un acide αα-diméthyltricarballylique, M. Bæyer a justifié cette manière de voir en bromant son acide, le transformant ensuite en un acide lactonique et soumettant ce dernier à l'action de la potasse fondante. Il démontra que, dans ces conditions, l'acide $C^8H^{12}O^6$ se scinde nettement en acides oxalique et diméthylsuccinique asymétrique.

```
              CO²H                                  CO²H
               |                                     |
CO²H — C — CH — CH².COOH,          CO²H — C — CH — CHBr.COOH,
      ╱ ╲                                  ╱ ╲
   CH³   CH³                            CH³   CH³

              CO²H                      CO²H CO²H
               |                         |    |
 CO — C — CH — CH — CO²H,                C —— CH²,        COOH.
 |   ╱ ╲          |                     ╱ ╲                |
 |CH³   CH³       |                  CH³   CH³            COOH
 |________________O
```

([1]) *Deut. Chem. Ges.*, t. XXVIII, p. 1344.

([2]) *Ibid.*, t. XXIX, p. 2775.

» Enfin M. Jægelki [1] a également isolé l'acide αα-diméthyltricarballylique des produits d'oxydation de l'acide camphocéénique obtenu en partant du camphène.

» Bien que la démonstration donnée par M. Bæyer présente un grand caractère de certitude, nous avons néanmoins cru qu'il serait intéressant d'étayer la constitution de la molécule diméthyltricarballylique par une synthèse directe.

» Nous nous sommes adressés dans ce but à l'éther cyanosuccinique que l'un de nous avait jadis préparé, en collaboration avec M. Barthe, en faisant agir de l'éther monochloracétique sur l'éther cyanacétique sodé. Comme nous l'avons montré à cette époque, ce composé cyanosuccinique se prête facilement aux synthèses quand on traite son dérivé sodé par les iodures alcooliques ou les éthers des acides gras halogénés. C'est ainsi que nous avons préparé en commun [2] l'éther β-cyanotricarballylique, et que M. Barthe [3] a fait la synthèse de l'éther α-méthyl-β-cyanotricarballylique.

» *αα-diméthyl-β-cyanotricarballylate d'éthyle:* $C^{15}H^{23}AzO^6$. — On chauffe au réfrigérant ascendant une molécule d'éther cyanosuccinique additionnée d'éthylate de sodium avec une molécule d'éther α-bromoisobutyrique et de l'alcool absolu. Quand le produit de la réaction est neutre au tournesol, on chasse l'alcool, on étend d'eau et l'on dessèche l'huile, qui se sépare sur du chlorure de calcium. Ce produit, rectifié, constitue un liquide incolore, un peu épais, d'une faible odeur alliacée et bouillant à 205°-206° sous une pression de 21^{mm}; l'analyse fournit des nombres s'accordant avec la formule $C^{15}H^{23}AzO^6$. Cet éther est isomère avec celui obtenu par M. Barthe [3], en traitant l'éther propénylcyanodicarbonique sodé par de l'α-bromopropionate d'éthyle

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2 - C - CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad\quad\; | \\ \quad\quad CAzC - CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad\;\; | \\ CAzC\ \ .CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad\;\; | \\ CH^3.CH - CO^2C^2H^5 \end{array}$$

αα-diméthyl-β-cyanotricarballylate d'éthyle. — αγ-diméthyl-β-cyanotricarballylate d'éthyle.

---

(1) *Deut. Chem, Ges.*, t. XXXII, p. 1509; voir aussi E. Blaise et G. Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIII, p. 164.

(2) A. Haller et L. Barthe, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1413.

(3) Barthe, *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, p. 37 et 39; 1891.

» *Acide αα-diméthyltricarballylique* $(CH^3)^2.\underset{CO^2H}{C} - \underset{CO^2H}{CH} - \underset{CO^2H}{CH^2}$. — Cet acide s'obtient par saponification directe de l'éther dont nous venons de donner la description. L'éther est additionné de trois fois son poids d'acide chlorhydrique à 10 pour 100, et le mélange porté à l'ébullition pendant trente heures. Au bout de ce temps, il ne reste plus qu'une solution limpide qui est évaporée à sec. On épuise le résidu avec de l'éther, qui laisse du chlorhydrate d'ammoniaque insoluble, et, après évaporation du solvant, on obtient une masse visqueuse confusément cristalline qu'on purifie par une série de cristallisations fractionnées dans l'eau. On sépare ainsi deux produits, l'un correspondant à un acide $C^8H^{12}O^6$, l'autre également acide et répondant à la formule $C^8H^{11}AzO^2$.

» Le corps $C^8H^{12}O^6$ n'est autre chose que l'*acide diméthyltricarballylique*. Il se présente en petits cristaux extrêmement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, moins solubles dans le chloroforme, et fondant à 155° (Tiemann et Semmler donnent 147° comme point de fusion de leur acide, M. Bæyer 156°-157°, et M. Jægelki 157°-158°). Il fournit, avec la solution d'acétate de cuivre à l'ébullition, un précipité bleu clair qui se redissout par le refroidissement.

» *Acide* $C^8H^{11}AzO^2$. — Ce composé n'est autre chose que l'imide de l'acide αα-diméthyltricarballylique, formée aux dépens de l'amide qui prend naissance par hydratation de la fonction nitrile de la molécule cyanée. Il possède sans aucun doute la formule de constitution suivante :

```
CH³  CH³
  \  /
   C   — CO\
   |         >AzH
   CH  — CO/
   |
   CH²COOH
```

» Il forme de beaux prismes transparents fusibles à 182°-183°, peu solubles dans l'eau froide, aisément solubles dans l'eau chaude. Un titrage alcalimétrique prouve que cet acide est monobasique. La potasse aqueuse le dédouble facilement, à chaud, en ammoniaque et diméthyltricarballylate de potasse, duquel on peut extraire l'acide lui-même dans un grand état de pureté; il fond alors à 157°-158°, comme l'acide de M. Jægelki. »

M. **Émile Picard** fait hommage à l'Académie des Conférences qu'il a faites l'année dernière en Amérique (Clark University, Worcester) sur le développement depuis un siècle de quelques théories fondamentales dans l'Analyse mathématique.

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, conformément au Décret du 24 juin 1899.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 35,

M. Zambaco obtient	. . . .	31 suffrages
M. Czerny »	. . . .	4 »

M. **Zambaco**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Lamarre-Olivier** soumet au jugement de l'Académie un Mémoire « Sur les périodes géologiques ».

(Commissaires : MM. Fouqué, de Lapparent.)

CORRESPONDANCE.

M. **Bazin**, élu Correspondant pour la Section de Mécanique, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Un Ouvrage de M. *Charles Strauss* ayant pour titre : « La Maison nationale de Charenton ».

ASTRONOMIE. — *Occultation de Saturne du 13 juin 1900 observée à l'équatorial Brunner* ($0^m,16$) *de l'observatoire de Lyon.* Note de M. **J. Guillaume**, présentée par M. Lœwy.

« Avant l'immersion, la définition était très mauvaise. Un banc d'épais nuages a caché le commencement du phénomène jusqu'au moment où plus de la moitié de la planète était immergée.

Saturne était très sombre, verdâtre.

Temps moyen de Paris.		
$9^h.48^m.59^s$....	Immersion du bord E du globe.	
49.17....	id.	E de l'anneau extérieur A. Notée probablement un peu tôt, le bord de la Lune ondulait.

» L'émersion s'est produite au bord obscur invisible (Lune âgée de 17 jours). Bonnes images.

$11^h.2^m.31^s,7$.....	Réapparition du bord	W de l'anneau extérieur A.
2.47	id.	W intérieur de l'anneau B.
2.58,8.....	id.	W du globe.
3.41,8.....	id.	E du globe.
3.52 (¹)....	id.	E intérieur de l'anneau B.
4. 7,4.....	id.	E de l'anneau A, qui est moins clair que B.

» Le limbe obscur de la Lune était nettement tranché et très noir. Je n'ai pu saisir aucun satellite. »

ASTRONOMIE. — *Sur une prérogative du calendrier grégorien.* Note de M. **Joseph Laïs**, présentée par M. A. Cornu.

« A peine le calendrier grégorien était-il adopté que nombre de personnes s'attachèrent à le discréditer en disant qu'il ne pouvait remplir le

(¹) Il s'est manifesté à ce moment un phénomène de diffraction qu'on se propose de surveiller à la prochaine occultation de Saturne, le 3 septembre.

but auquel il était destiné. Ces attaques d'inexactitude se sont renouvelées de nos jours de la part de sir Beckett Denison (maintenant lord Grimthorps) et du professeur Glasenapp, président de la Commission pour la revision du calendrier russe.

» A la place des modifications séculaires que le calendrier grégorien introduit dans le calcul des années bissextiles, ces messieurs mettent un cycle de 128 années qui a ses avantages, et *a priori* se recommande à l'attention des savants. En effet, la durée astronomique de l'année actuelle est de 365 jours, 242199. Or en calculant la valeur de l'année d'après le cycle de 128 ans, on trouve comme année moyenne 365 jours, 242187. La différence entre ces deux évaluations étant seulement de 12 millionièmes, c'est une approximation qui suffit amplement pour les besoins de la vie civile.

» Leur raisonnement pèche par un point, c'est celui où ils accusent d'inexactitude le calendrier grégorien.

» On ne peut certes nier que le progrès de l'Astronomie a conduit à assigner à la valeur de l'année tropique une valeur plus exacte de celle qui avait été calculée il y a trois siècles au milieu d'un monde de difficultés et d'incertitudes. Cela ne diminue cependant en rien la bonté du calendrier grégorien, placé sur des bases si solides, si bien choisies, qu'il peut recevoir tous les perfectionnements nécessaires. Son système en effet s'adapte à l'élimination de la différence dans l'évaluation de l'année tropique et admet les variations nécessaires pour revenir à l'accord voulu.

» Si l'on veut obtenir l'égalité entre l'année civile et l'année tropique, on l'obtient avec la même facilité en se servant du cycle de 128 ans qui supprime l'année bissextile du cycle chaque 128 années (au lieu de trois bissextiles chaque 400 ans dans le calendrier grégorien actuel) qu'avec un autre cycle plus étendu de 3200 ans. Dans ce second, conservant intact le calendrier grégorien, il suffirait de supprimer le bissextile de l'année qui devrait tomber à la fin de ce cycle. Cette suppression serait périodique pour toutes les années multiples de 3200.

» Le calendrier grégorien nous permet donc de lui ajouter, sans rien changer à la solution facile et élégante qu'il a adoptée, tous les perfectionnements nécessaires pour obtenir la coïncidence presque parfaite entre l'année tropique et l'année civile. L'accuser d'inexactitude n'est donc point à son tour exact, car s'il a un défaut, il renferme en lui-même le moyen de le corriger.

» La suppression du bissextile arrivera quand les erreurs successives

s'étant accumulées auront formé un jour plein; c'est-à-dire après 3200 ans. Ce cycle remet alors les choses en place et ouvre le commencement d'une nouvelle période plus que trois fois millénaire.

» Appliquons maintenant ces données au cycle de 128 ans de sir Denison.

» Il y a dans le cycle de 128 ans, 32 années bissextiles juliennes et 97 années communes. Enlevant le bissextile du cycle on a l'équation suivante

$$31 \times 366 + 97 \times 365 = 46751 \text{ jours.}$$

» Ce chiffre divisé par 128 donne pour l'année

$$365 \text{ jours}, 2421875.$$

» Prenons au contraire le cycle de 3200 ans.

» Il y aura dans cette période 800 bissextiles juliennes dont le calendrier grégorien supprime 24. Enlevons celle du cycle, restent 775 années bissextiles et 2425 années communes.

» Faisant la même équation pour avoir la durée de l'année civile, nous obtenons

$$775 \times 366 + 2425 \times 365 = 1168775 \text{ jours.}$$

» Divisant ce chiffre par celui du cycle 3200 nous arrivons à la valeur de l'année

$$365 \text{ jours}, 2421875.$$

L'accord est complet.

» Il suit encore de là que le calendrier grégorien a un avantage sur le cycle Denison si l'on voulait, comme le désire Lynn (*Nature*, n° 1443, 24 juin 1897), le faire commencer à partir de 1900.

» En effet, ce cycle est déjà commencé et l'on ne peut compenser l'écart qui existe actuellement pour les années déjà écoulées sous un cycle qui est complet lui-même et de plus courte durée.

» Au contraire, en adoptant le cycle de 3200 ans, l'écart successif qui se sera accumulé ayant formé un jour à la fin de la période, la suppression du bissextile permettra de revenir à l'accord complet entre l'année tropique ou astronomique et l'année civile. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la méthode de Neumann et le problème de Dirichlet.* Note de M. **A. Korn**, présentée par M. Picard.

« Je me permets de faire quelques remarques sur la Note de M. W. Stekloff relative à la méthode de Neumann et au problème de Dirichlet (*Comptes rendus,* 11 juin 1900) :

» Après avoir obtenu les résultats, qui me semblent les plus importants

$$|W_j| \leqq \mathcal{A}\Lambda^j \qquad (\Lambda < 1), \tag{1}$$

$$\int_{e+i}\left[\left(\frac{\partial W_j}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial W_j}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial W_j}{\partial z}\right)^2\right]d\tau \leqq \mathcal{B}\Lambda^{2j}, \tag{2}$$

on démontre facilement que les solutions de M. Neumann sont des fonctions harmoniques (*stetige, allgemeine Potentialfunktionen*) à l'intérieur et à l'extérieur de la surface ω. Pour compléter la démonstration de la méthode de Neumann, on n'a plus qu'à démontrer les relations (j'emploie les notations de ma Note du 7 mai 1900)

$$\lim_{j=\infty}\mathfrak{W}_{je} = 0, \qquad \lim_{j=\infty}\mathfrak{W}_{ji} = \text{const.}$$

» On *peut*, comme M. Stekloff, se servir du résultat de M. Liapounoff, à savoir que la relation [1]

$$\left|\frac{\partial \mathfrak{w}_j}{\partial \nu}\right| \leqq c\Lambda'^j_j \qquad (\Lambda' < 1), \tag{3}$$

est une conséquence de (1). *Mais cela n'est pas du tout nécessaire.*

» La relation

$$\int_{e+i}\left[\left(\frac{\partial \mathfrak{w}_j}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathfrak{w}_j}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathfrak{w}_j}{\partial z}\right)^2\right]d\tau \leqq B\Lambda^j \tag{4}$$

est une simple conséquence de (2), et comme les fonctions

$$\mathfrak{W}_j \equiv W_0 + W_1 + W_2 + \ldots + W_{j-1} \qquad \text{à l'intérieur}$$

$$(-1)^{j-1}\mathfrak{W}_j \equiv -W_0 + W_1 - W_2 + \ldots + (-1)^{j-1}W_{j-1} \qquad \text{à l'extérieur}$$

---

[1] Page 339 de mon Traité sur la Théorie du potentiel.

sont des fonctions harmoniques à l'intérieur (à l'extérieur), même pour j infiniment grand, on déduit sans difficulté de la relation (4), qu'à l'intérieur (et à l'extérieur) de ω

$$(5) \qquad \mathfrak{W}_j = \text{const} + \varepsilon_j$$

(ε_j une quantité aussi petite que l'on veut, si l'on fait j suffisamment grand) et de là

$$(6) \qquad \lim_{j=\infty} \mathfrak{W}_{je} = 0, \qquad \lim_{j=\infty} \mathfrak{W}_{ji} = \text{const}.$$

» Je regrette beaucoup que ma première démonstration un peu courte des relations (6) (§ 7, p. 270 de mon Livre) ait causé des malentendus, et j'y remédierai en donnant tous les détails dans la démonstration analogue pour le plan.

» On est naturellement libre de choisir entre ces deux méthodes pour démontrer les relations (6); pour ma part, je crois que le beau résultat de M. Liapounoff est de la plus grande importance pour démontrer la continuité des premières dérivées des solutions de M. Neumann, mais qu'on n'a pas besoin du grand appareil de sa démonstration pour établir la méthode de Neumann. »

MÉCANIQUE. — *Sur le mouvement d'un fil dans l'espace.* Note de M. G. **Floquet** [1].

« Lorsqu'un fil se meut en affectant une forme *curviligne* et que la vitesse tangentielle ξ est à chaque instant la même tout le long du fil, l'équation qui donne $\frac{\partial \xi}{\partial s}$ montre que η est nul, car r_1 ne l'est pas. La courbe qu'il figure à une époque quelconque est donc une ligne géodésique de la surface trajectoire. Si de plus cette courbe est constamment plane, c'est-à-dire si p_1 est nul, elle sera en même temps ligne de courbure : par suite, elle demeurera invariable pendant le mouvement, ainsi que le prouvent d'ailleurs les équations qui montrent que r_1 dépend uniquement de

$$s + \int_0^t \xi \, dt.$$

---

[1] Voir la Note précédente (*Comptes rendus,* 25 juin 1900).

» La surface trajectoire sera une surface de Monge : le fil glisse sur une courbe plane invariable, dont le plan roule sur une certaine surface développable (D); la génératrice de contact (g) est une droite du plan $x\mathrm{M}y$ parallèle à la direction (d) de la droite $\frac{x}{p} = \frac{y}{q}$.

» Supposons plus particulièrement que ξ soit nul, auquel cas le glissement n'existe plus. Il est facile de voir que, si la force binormale Z est nulle, la développable (D) se réduit toujours à une droite.

» En effet, les équations donnent

$$p^2 + q^2 = \omega^2,$$

ω étant une fonction de t, et, si l'on pose

$$p = \omega \cos\theta, \qquad q = \omega \sin\theta,$$

il vient

$$\frac{\partial\theta}{\partial s} = -r_1,$$

où r_1 dépend seulement de s. On en conclut

$$(1) \qquad \theta = -\int_0^s r_1\,ds + \mu = \lambda + \mu,$$

λ est une fonction de s, et μ une fonction de t; d'où

$$\frac{\partial\zeta}{\partial s} = -q = -\omega\sin(\lambda+\mu)$$

et, par conséquent,

$$(2) \qquad \zeta = -\omega\cos\mu\int_0^s \sin\lambda\,ds - \omega\sin\mu\int_0^s \cos\lambda\,ds + \omega\nu,$$

ν étant une fonction de t. Or, si Z est nul, l'équation $\frac{\partial\zeta}{\partial t} = \mathrm{Z}$ montre que ζ est indépendant de t, ce qui exige que ω, μ et ν soient des constantes. Dès lors θ, d'après (1), ne dépend que de s, et, par suite, la direction (d) est fixe dans le trièdre quand on fait varier le temps. Elle l'est donc aussi dans l'espace, de sorte que la génératrice (g) reste parallèle à elle-même et que la surface (D) est un cylindre. Ce cylindre se réduit d'ailleurs à une droite, car le rayon de courbure ρ' de la trajectoire du point M est $\left|\frac{\zeta}{\omega}\right|$, quantité indépendante de t, d'après (2), ce qui exprime que cette trajectoire est une circonférence.

» On conclut de là que, *lorsqu'un fil se meut en affectant la forme*

d'une courbe plane et de façon que les vitesses de ses points soient toutes normales au fil, si aucune force binormale n'agit sur l'élément de fil, il engendre toujours une surface de révolution : ses diverses positions coïncident avec les méridiens et ses points décrivent les parallèles d'un mouvement uniforme.

» Lorsque Z n'est pas nul, ζ dépend nécessairement de t, et ω, μ, ν ne sont plus simultanément constants. Lorsque μ est constant, θ dépend seulement de S et la surface trajectoire est une *surface moulure;* si ν est aussi constant, (2) montre que ρ' est encore indépendant de t et la surface moulure se réduit à une surface de révolution.

» Comme application, je vais considérer le cas où, X et Y étant nuls, Y est une fonction donnée $\psi(\zeta)$ de la vitesse, en supposant que le fil soit homogène, mais d'épaisseur variable, m étant ainsi proportionnel à l'épaisseur et fonction de s. Cherchons si, parmi les mouvements du fil, il s'en trouve qui soient du genre précédent et dans lesquels le fil présente en tous ses points une égale chance à la rupture.

» Faisons $\xi = p_1 = 0$ et $T = km$ dans les neuf équations, K désignant une fonction de t positive : elles donnent d'abord $y = r = 0$, puis

$$\frac{\partial p}{\partial s} = q r_1, \qquad \frac{\partial q}{\partial s} = -p r_1, \qquad \frac{\partial r_1}{\partial t} = 0,$$

(3) $$\frac{\partial \zeta}{\partial s} = -q, \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial t} = 0,$$

(4) $$k \frac{d \log m}{ds} = q\zeta,$$

(5) $$k r_1 + p\zeta + \psi(\zeta) = 0,$$

on en déduit, comme on a vu

$$p = \omega \cos\theta, \qquad q = \omega \sin\theta, \qquad \frac{d\theta}{ds} = -r_1,$$

ω étant une constante arbitraire et θ dépendant seulement de s, comme r_1 et ζ. L'équation (5) montre alors que k doit être pris constant. Elle donne d'ailleurs

$$k \frac{d\theta}{ds} = \omega\zeta \cos\theta + \psi(\zeta),$$

et l'équation (3) s'écrit

$$\frac{d\zeta}{ds} = -\omega \sin\theta.$$

» Ces deux équations forment un système qui détermine θ et ζ en

fonction de s et des deux constantes arbitraires θ_0 et ζ_0. On aura ensuite

$$r_1 = -\frac{\omega}{k}\zeta\cos\theta - \frac{\psi(\zeta)}{k},$$

qui définit le méridien de la surface de révolution trajectoire. Quant à m, il est donné par la formule (4)

$$m = \mathrm{A}e^{-\frac{\zeta^2}{2k}},$$

A étant une constante arbitraire. Il existe donc une infinité de mouvements, de la nature considérée, possibles pour le fil homogène, quand son épaisseur suit la loi indiquée par l'expression de m. »

PHYSIQUE. — *Sur la propagation des ondes condensées dans les gaz chauds.* Note de M. **H. Le Chatelier.**

« La propagation des ondes condensées dans les gaz pris au voisinage de la température ordinaire a été étudiée très complètement par M. Vieille. Ses expériences ont donné, pour la vitesse de ces ondes, conformément à la théorie de Hugoniot, des valeurs bien supérieures à la vitesse du son qui est celle des ondes infiniment peu condensées. La méthode photographique m'a permis d'étudier différentes particularités de ces ondes dans le cas des gaz chauds obtenus par la combustion des mélanges explosifs. La propagation de ces ondes se manifeste par deux phénomènes enregistrables : dans le cas d'ondes très condensées, par une augmentation d'éclat due à l'échauffement résultant de la compression adiabatique; dans le cas des condensations plus faibles, par un changement dans la vitesse des mouvements de translation dans la masse gazeuse. Ces mouvements de translation sont observables en raison des différences accidentelles d'éclat d'un point à l'autre des produits de la combustion, surtout dans le cas où des parcelles charbonneuses restent en suspension, comme cela arrive avec les mélanges d'acétylène renfermant un excès de ce gaz.

» *Discontinuité.* — La théorie veut que toute onde condensée soit le siège d'une discontinuité de la masse gazeuse; leur propagation est un phénomène analogue à celui du mascaret. De part et d'autre de cette onde, le milieu éprouve un changement brusque d'état. Cette onde ne peut pas cependant être assimilée à une surface géométrique infiniment mince, parce que transportant avec elle une quantité finie d'énergie, elle

doit intéresser simultanément une quantité finie de matière. Mes expériences montrent que l'épaisseur de cette onde, c'est-à-dire de la zone d'état variable, est en tout cas très faible. Pour les ondes peu condensées, l'épaisseur tombe au-dessous des incertitudes résultant du diamètre des tubes de verre employés, qui était de 5^{mm}. On peut cependant affirmer que l'épaisseur de cette onde est très notablement inférieure à 1^{cm} et qu'elle ne met pas un cent millième de seconde à faire passer un point donné de la masse gazeuse d'un de ses états extrêmes à l'état opposé. Pour les ondes très condensées, qui augmentent notablement l'éclat du gaz sur leur passage, l'épaisseur semblerait atteindre 1^{cm}, mais l'élargissement de l'image photographique, qui n'atteint pas encore $0^{mm},5$, pourrait bien être due à des phénomènes d'irradiation sur la plaque sensible.

» Il faut donc conclure que si la discontinuité ne peut pas être absolue au sens mathématique du mot, la zone d'état variable est cependant assez mince pour échapper à des procédés d'investigations déjà très précis et tout semble se passer comme si la discontinuité était absolue.

» *Production des ondes condensées.* — Le développement des ondes condensées se produit spontanément dans la combustion des mélanges à grande vitesse de propagation, principalement dans les conditions suivantes :

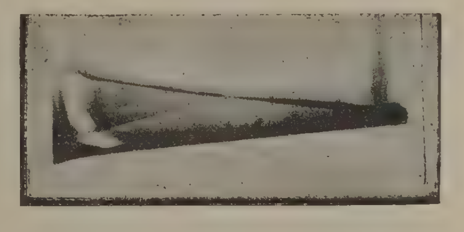
» 1° Au moment du développement spontané de l'onde explosive une onde condensée *rétrograde* est toujours lancée en arrière dans les gaz déjà brûlés ;

» 2° L'arrêt complet ou partiel de l'onde explosive contre l'extrémité fermée ou dans une région étranglée d'un tube lance en arrière une onde condensée *réfléchie ;*

Fig. 1.



Fig. 2.



» 3° Au point de rencontre d'ondes explosives allumées simultanément en différentes parties d'une masse gazeuse, leur extinction simultanée

donne naissance à des ondes condensées *prolongées* qui progressent dans la même direction que les ondes explosives auxquelles elles succèdent (*fig.* 1).

» On peut enfin provoquer artificiellement des ondes condensées au moyen de fulminate de mercure placé à l'avance au milieu de la masse gazeuse de façon que sa détonation se produise au moment où il est atteint par la flamme (*fig.* 2).

» *Vitesse des ondes condensées.* — Cette vitesse est très variable avec l'importance de la condensation et la densité de la masse gazeuse qui est liée à sa composition et à sa température; elle se rapproche de plus en plus de la vitesse normale du son à mesure que la condensation décroît. Il n'y a donc pas à chercher pour cette vitesse de valeur définie. Voici quelques chiffres obtenus avec le mélange combustible $C^2H^2 + O^2$ dont l'inflammation avait été provoquée par une étincelle électrique. La longueur des tubes était de 1^m et leur diamètre de 5^{mm}.

	mm
Onde explosive	2990
Onde rétrograde	2300
Onde réfléchie	2250
Onde prolongée	2050
Onde par $0^{gr},1$ de fulminate	2250
Onde par $0^{gr},75$	2600

» Cette dernière vitesse se rapproche donc de celle de l'onde explosive, sans pourtant arriver à l'égaler.

» Voici maintenant quelques résultats semblables pour d'autres mélanges gazeux :

Composition du mélange.	Nature de l'onde.	Vitesse.
$CO + O$	Onde explosive	1900
	Onde réfléchie	1000
	Onde par $0^{gr},1$ de fulminate	1250
$C^2H^2 + 2AzO$	Onde explosive	2850
	Onde rétrograde	1140
	Onde réfléchie	1350

» *Croisement des ondes.* — Ces différentes ondes se réfléchissent à leur tour aux extrémités des tubes et finissent par s'entrecroiser. Contrairement à ce qui arrive pour les ondes peu condensées qui se traversent sans s'influencer réciproquement, ces ondes plus condensées éprouvent à leur rencontre des diminutions brusques de vitesse. La perte de vitesse est plus importante encore après les réflexions aux extrémités fermées du tube.

Par exemple une onde rétrograde dans le mélange $C^2H^2 + O^2$ a présenté les vitesses suivantes :

Vitesse initiale	2300
Après réflexion	1350
Après un premier croisement	1080
Après un deuxième croisement	980

» Dans le même mélange, l'onde produite par $0^{gr},1$ de fulminate après croisement de l'onde précédente a vu sa vitesse tomber de 2250^m à 1900^m.

» *Mouvements ondulatoires.* — Indépendamment de ces ondes isolées la masse gazeuse reste animée après leur passage de mouvements oscillatoires analogues aux mouvements vibratoires du son dans lesquels il y a transport de la matière, tandis que dans les ondes en question il y a seulement transport d'un certain état particulier de la matière à travers la masse gazeuse. La vitesse de ces déplacements change brusquement après le passage de chaque onde. Voici quelques chiffres pour donner une idée de la grandeur de ces vitesses et de leurs changements :

» Une même partie de la masse a présenté successivement les vitesses de $+177^m$, -200^m et $+150^m$; dans le même mélange une autre partie a présenté les vitesses successives -340^m et $+296^m$, les changements se produisant brusquement au passage d'une onde en un temps inférieur à un cent millième de seconde, ce qui suppose des différences de pression énormes de part et d'autre de la tranche très mince intéressée simultanément par l'onde. »

ACOUSTIQUE. — *L'oreille ne décompose pas pendulairement les harmoniques du timbre.* Note de M. F. **Larroque**, présentée par M. A. Cornu.

« Lorsque l'intensité de l'impression sonore produite par un harmonique dépasse $\frac{1}{3}$ de celle du son fondamental, cet harmonique est perçu pendulairement. Dans aucun instrument de musique normal (j'excepte les jeux pluritubulaires de l'orgue, *cornet* et *fourniture*) ce rapport $\frac{1}{3}$ n'est atteint, et l'on sait que, dans ce cas, à distance de l'instrument, les harmoniques ne sont pas perceptibles isolément. L'oreille continue-t-elle à décomposer pendulairement le son complexe en ses éléments?

» La lacune sourde de mon oreille droite m'a permis de résoudre expérimentalement cette importante question. Je choisis un son grave dont un

harmonique important du timbre se trouve placé dans ladite lacune, et j'écoute ce son alternativement de l'oreille droite et de l'oreille gauche au tube acoustique. Aucune modification du timbre n'est perçue.

» Je conclus que sur la fibre de Corti vibrant à l'unisson du son fondamental se produisent, en conformité des rapports vibratoires (formules de synchronisation) respectifs des divers sons élémentaires, des maxima d'énergie de vibration générateurs de synergies correspondant aux coïncidences vibratoires. L'impression du timbre résulte de ces synergies. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la thermo-électricité de quelques alliages*. Note complémentaire de M. **Émile Steinmann**, présentée par M. A. Cornu ([1]).

« La grande force électromotrice thermo-électrique de l'acier à 28 pour 100 de nickel ayant suscité quelques doutes, M. Ch.-Ed. Guillaume a bien voulu voulu m'envoyer un échantillon authentique d'acier à 28 pour 100 de nickel. Une expérience sur ce dernier corps m'a donné comme force électromotrice thermo-électrique, par rapport au plomb, 385 à 386 microvolts entre + 20° et + 260°.

» L'acier faussement étiqueté 28 pour 100 contient en réalité 36,1 pour 100 de nickel, et c'est à ce pourcentage qu'il faut appliquer le chiffre de — 2461 microvolts par rapport au plomb, entre 0° et + 100°.

» Les résultats généraux de mon étude ne sont en rien modifiés par cette rectification. »

CHIMIE. — *Sur le poids atomique véritable de dix éléments déduit de travaux récents*. Note de M. **G. Hinrichs**.

« Les opérations chimiques de M. Henri Gautier, considérées dans ma Note précédente, ont aussi porté sur le sulfure, le bromure et le chlorure de bore. Enfin, il a calculé de nouveau quelques déterminations de Ramsay et Aston sur le borax. Les éléments auxiliaires dont les poids atomiques ont été employés sont, outre le bore, H, C, O, S, Cl, Br, Na, Ag, Ba. Une dépendance mutuelle est ainsi établie entre les valeurs des poids atomiques de dix éléments chimiques. M. H. Gautier a emprunté neuf de

([1]) Voir les *Comptes rendus*, p. 1300-1303 (séance du 14 mai 1900).

ces valeurs aux chimistes allemands. Donc, si ces valeurs allemandes sont erronées, le poids atomique du bore, calculé par M. Gautier, sera aussi nécessairement erroné.

» Au contraire, en suivant notre méthode générale (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 696; 1893), on ne fait aucune hypothèse et l'on contrôle constamment les écarts possibles, dont on détermine les petites valeurs un peu comme on applique la méthode de la variation des constantes arbitraires (Voir *True Atomic Weights*, p. 157-160; 1894).

» Avec les poids atomiques communs bien connus (H 1, C 12, O 16, Cl 35,5, Br 80, S 32, Na 23, Ag 108, Ba 137, Bo 11 exactement), on obtient le rapport atomique commun de l'opération chimique. Du travail de M. H. Gautier nous tirons les rapports analytiques, l'expression immédiate pure et simple des opérations chimiques. D'après la différence de ces deux rapports, on calcule les écarts des poids atomiques communs pour trouver les poids atomiques véritables. Mon Ouvrage déjà cité renferme de nombreux calculs de ce genre qui n'offrent aucune difficulté technique.

Composé de bore.	Rapport atomique.	Rapport analytique moyen.	Variation de la cinquième décimale.
Sulfure	0,16881	0,16884	23
Bromure............	0,44504	0,44512	11
Chlorure............	0,27294	0,27284	13

» La variation est la différence des valeurs extrêmes du rapport analytique exprimées en unités de la cinquième décimale.

» Évidemment, la différence entre le rapport atomique et le rapport analytique est dans tous les cas moindre que la variation des déterminations chimiques; donc, s'il y a des écarts entre le poids atomique commun et le poids atomique véritable, ces écarts seraient si minimes que la précision des analyses ne permet pas encore de les déterminer. Faisant tous les calculs, je trouve que la valeur moyenne du poids atomique véritable du bore basé sur toutes les déterminations de M. Gautier ne dépasse le nombre onze que d'une demi-unité de la deuxième décimale, au plus. Mais comme les différentes déterminations analytiques diffèrent entre elles dans leur deuxième décimale, cet écart moyen n'a évidemment pas de sens; les expériences chimiques faites donnent une valeur nulle à ces écarts. Le poids atomique véritable du bore est exactement 11.

» Les déterminations de Ramsay et Aston, recalculées par M. H. Gau-

tier, donnent des rapports analytiques trop discordants pour mériter ici notre attention; mais les mêmes chimistes anglais ont fait des déterminations par la distillation du borax anhydre avec l'acide hydrochlorique et l'alcool méthylique dans des appareils de verre bien résistants (leur deuxième série) dont le rapport analytique moyen est 0,57930 avec une variation de 68 sur la cinquième décimale. Le rapport atomique commun est 0,57921, obtenu par la division de $117 = 2\,NaCl$ par $202 = Na_2O_7Bo_4$. Cette valeur tombe sur l'échelle des valeurs trouvées, à 9 unités de la cinquième décimale au-dessous de la moyenne, laquelle est affectée par les petites erreurs constantes de l'opération chimique employée.

» Donc, la totalité des déterminations analytiques de précision faites pendant les dernières années sur les composés du bore donnent pour son poids atomique la valeur 11 exactement, si l'on n'introduit pas d'erreurs par les procédés de calcul.

» De plus, par notre méthode générale indépendante de toute hypothèse préconçue, ces mêmes recherches de Chimie faites au laboratoire donnent, pour les valeurs des poids atomiques véritables de neuf éléments chimiques auxiliaires, des nombres identiques aux poids atomiques communs. Il n'y a pas de probabilité d'un accord fortuit entre tant de données expérimentales de précision relatives à neuf éléments différents.

» La conclusion finale de ma Note de 1893 paraît donc s'étendre au bore. »

CHIMIE. — *Essai d'une théorie générale de l'acidité.* Note de M. DE FORCRAND.

« I. En généralisant les hypothèses que j'ai faites précédemment [1], on peut déterminer les acidités et les coefficients d'influence qui suivent :

» *Acidité du carboxyle :* — CO — OH. — L'acide acétique fournissant + 49,47, le radical CH^3 a diminué l'acidité de COOH de $0,56 \times 5,63$, soit 3,15. L'acidité du carboxyle est donc + 49,47 + 3,15, soit + 52,62.

» *Influence de* CO. — C'est la différence entre + 52,62 et + 34,07 (valeur de OH). Donc : CO = + 18,55.

» *Influence de l'oxygène.* — Elle s'obtient en retranchant de + 18,55 l'influence du carbone, soit + 3,01. On trouve : O = + 15,54.

---

[1] *Comptes rendus,* t. CXXX, p. 1622, et 25 juin 1900.

» *Acidité de l'hydrogène :* + 34,07 − 15,54 = + 18,43 représente l'acidité propre de H [1].

» *Influence de* Na *et de* NaO. — Enfin, j'ai trouvé − 11,63 pour la réaction

$$NaOH\ sol. + Na\ sol. = Na^2O\ sol. + H\ gaz.$$

» L'influence de Na sera donc − (34,07 + 11,63), soit − 45,70.

» Par suite, le groupe NaO aurait une influence égale à − 45,70 + 15,54, soit − 30,16.

» II. *Acidité des acides organiques.* — Les *monoacides gras* donnent les nombres suivants :

	Calculé (état solide).	Trouvé (état liquide).
$CH^3 - CH^2 - COOH$	+ 49,32	+ 52,46
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - COOH$	+ 49,23	+ 52,36
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - COOH$	+ 49,20	non déterminé

» Les chaleurs de fusion des deux premiers seraient, de − 3,14 et − 3,13, nombres très voisins et conformés aux analogies [2].

» Pour la série des *diacides normaux*, on aurait :

	Calculé (état solide).	Trouvé (état solide).
Acide malonique	+ 51,85	+ 51,935
» succinique	+ 51,08	+ 51,20
» glutarique	+ 50,65	non déterminés
» adipique	+ 50,22	non déterminés
» pimélique	+ 49,98	non déterminés

» Les nombres sont identiques pour les deux premiers termes. Pour les

(1) C'est cette valeur que devrait fournir la réaction

$$H^2\ sol. + Na\ sol. = NaH\ sol. + H\ gaz.,$$

nous ne la connaissons pas, même approximativement, parce qu'il se forme de préférence le composé singulier étudié par MM. Troost et Hautefeuille : Na^2H. Mais M. Guntz a réalisé la réaction voisine suivante :

$$H^2\ gaz. + Li\ sol. = LiH\ sol. + H\ gaz. \ldots \quad + 21,60$$

et ce résultat est tout à fait conforme aux considérations qui précédent.

(2) Cependant M. Guillot (*Thèse Éc. Pharm. Montpellier*, p. 47) a trouvé seulement − 2,47 à 0° pour la chaleur de fusion de l'acide butyrique ; mais il est juste de remarquer que le nombre qu'il donne pour l'acide acétique − 2,30 est inférieur à celui qu'a obtenu M. Berthelot : − 2,53.

autres, les résultats calculés sont bien d'accord avec les valeurs trouvées par M. Massol pour les sels de potasse ([1]).

» Tous ces nombres tendent vers une limite voisine de + 49,15. On pourrait vérifier encore que l'acide isosuccinique $\frac{CH^3}{2} - \frac{CH}{2} - COOH$ doit être plus acide que son isomère — $CH^2 - COOH$. On trouve, en effet, + 51,77 et + 51,08 (expérience + 51,44 et + 51,20) ([2]).

» *En résumé*, deux acides seulement fournissent des valeurs (+ 51,01 et + 52,62) bien inférieures à celles que donne l'expérience (+ 53,69 et + 57,70). Ce sont les acides formique et oxalique. Mais je crois que leur acidité est tout à fait anormale; peut-être doit-on l'attribuer à une association moléculaire de leurs sels, due à la simplicité extrême de leurs molécules.

» III. *Acidité des autres composés organiques.* — Pour l'acétylène solide le calcul donne + 21,54, or j'ai trouvé + 23,34 pour l'acétylène gazeux.

» Le formène $CH^3—H$ fournirait seulement + 18,53 — 5,63, soit + 12,90, aussi la substitution métallique est-elle beaucoup plus difficile. L'aldéhyde ordinaire $CH^3 - C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ donnerait + 33,93.

» En réalité la donnée expérimentale fait défaut, mais on connaît la chaleur du neutralisation + 4,30, un peu plus faible que celle de l'eau oxygénée. De même + 33,93 est voisin de + 34,07 et un peu plus faible.

» L'acide glyoxylique donne, par le calcul, + 57,56. Or, j'ai trouvé par expérience + 57,93.

» Pour l'acide glycolique la coïncidence est encore plus curieuse, parce que le calcul met en œuvre des valeurs très différentes et de signe contraire.

» En voici le détail :

		Calculé.	Trouvé.
Première substitution :	$CH^2 - OH$ / $CO - OH$	+55,05	+55,83
Deuxième substitution :	$CH^2 - OH$ / $CO - ONa$	+32,25	+31,54
Total..........................		87,30	87,37

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 338.

([2]) Je ne pense pas, cependant, que la diminution d'acidité des diacides, lorsque le poids moléculaire augmente, et celle de l'acide succinique par rapport à son isomère, soient dues à l'éloignement des deux carboxyles, mais plutôt à l'addition de nouveaux CH^2 négatifs et au voisinage de l'hydrogène, car les molécules diacides sy-

» L'acétylacétate d'éthyle fournirait + 41,52 ou + 41,96 suivant que l'on adopte la formule cétonique ou la formule alcoolique. Or, j'ai trouvé, pour l'état liquide, + 46,58, ce qui conduirait à une chaleur de fusion de — 5,06 ou — 4,62, tout à fait conforme aux analogies.

» Les acides malique et tartrique donneraient des nombres un peu plus élevés que les valeurs trouvées : + 53,87 et + 56,66 au lieu de + 52,14 et + 54,09.

» Enfin, le phénol ordinaire, les diphénols et le pyrogallol fournissent respectivement + 37,73, + 37,34 et + 37,21, tandis que les valeurs expérimentales sont + 38,42, + 38,34 et + 37,94, c'est-à-dire très voisines, bien qu'un peu plus élevées.

» IV. *Composés minéraux*. — La demi-molécule d'acide sulfurique $\frac{S}{2}O - OH$ a une acidité égale à +66,40. Si nous en retranchons +34,07 pour OH et +15,54 pour O, il reste +16,79 pour l'influence de $\frac{S}{2}$.

» Par suite, l'hydrogène sulfuré $\frac{S}{2}H$ donnerait, pour l'état solide, +18,55 + 16,79 = +35,34. Les nombres de M. Sabatier conduiraient à la valeur +40,92 pour l'*état gazeux*.

» L'acide azotique $AzO^2 - OH$ fournit en fait +67,40. Si nous en retranchons +34,07 pour OH et 2 × 15,54 pour l'oxygène, il reste Az = +2,25.

» L'ammoniac solide doit donc donner pour la première substitution

$$AzH^2 - H \ldots\ldots\ldots \quad +18,55 - 2 \times 2,88 + 2,25 = 15,04.$$

» Or j'ai trouvé +20,16 à partir de AzH^3 *gaz* et +15,74 à partir de AzH^3 *liquide*, ce qui concorde tout à fait.

» Enfin l'acide phosphorique $\frac{PO}{3} - OH$ m'ayant donné +49,38, l'influence de l'atome de phosphore serait +30,39.

» Par suite, l'hydrogène phosphoré $PH^2 - H$ ou $\frac{P}{3}H$ devrait fournir +43,18 ou +28,68, ce qui concorde bien avec la plus grande stabilité des phosphures composés aux azotures.

» Cependant ces hypothèses ne peuvent s'étendre ni aux hydracides ni

---

métriques paraissent se comporter comme deux molécules monoacides indépendantes.

à l'acide cyanhydrique; peut-être pourrait-on l'expliquer de la même manière que pour les acides formique et oxalique.

» *Conclusions.* — Bien que très incomplète encore, cette théorie fournit pour la plupart des composés organiques ou minéraux dont l'acidité est bien connue des valeurs qui concordent d'une manière remarquable avec les données de l'expérience. Le nombre des faits cités est trop considérable pour qu'on puisse supposer que ces coïncidences sont fortuites.

» Lorsqu'elle sera devenue plus parfaite, elle permettra de prévoir soit l'acidité d'un composé à hydrogène salifiable dont on connaît la formule de constitution, soit sa chaleur de fusion lorsqu'on ne peut la déterminer directement. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation de l'acétylène et de l'éthylène en présence du platine divisé.* Note de MM. **Paul Sabatier** et **J.-B. Senderens.**

« Nous avons indiqué antérieurement que le nickel récemment réduit permet de réaliser dès la température ordinaire la combinaison de l'hydrogène soit avec l'éthylène, soit avec l'acétylène : en présence d'un excès d'hydrogène, on obtient de l'éthane accompagné d'une dose plus ou moins importante de carbures forméniques supérieurs (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1358 et t. CXXVIII, p. 1173). Nous avons également montré que d'autres métaux réduits réalisent des phénomènes analogues pourvu qu'on élève la température vers 180°.

» D'après P. de Wilde (*Jahresberichte*, p. 508; 1866, puis *Berichte*, t. VII, p. 352; 1874), le *noir de platine*, introduit dans un mélange d'acétylène et d'hydrogène en excès, combine rapidement les deux gaz avec formation théorique d'éthane; une combinaison analogue est réalisée aussi, mais plus lentement, dans un mélange d'éthylène et d'hydrogène.

» Il nous a paru intéressant de chercher comment le noir de platine réaliserait l'hydrogénation de l'acétylène ou de l'éthylène dans un courant continu de mélange gazeux.

» Nous avons opéré sur divers noirs de platine et particulièrement sur le noir préparé en réduisant par du zinc par une solution chlorhydrique de chlorure platinique et séchant à froid le produit bien lavé. Le noir essayé ne sert qu'une seule fois, parce que nous avons reconnu que son activité est beaucoup diminuée par un précédent emploi.

» I. *Hydrogénation de l'acétylène.* — Le noir de platine étant disposé dans un tube que parcourt un courant bien réglé d'hydrogène pur, on y fait arriver un courant déterminé d'acétylène. Même à très faible dose, l'introduction d'acétylène dans le mélange provoque aussitôt dans la portion antérieure du noir une élévation de température qui se maintient indéfiniment et qui indique la combinaison des deux gaz. En même temps, on constate que la vitesse du gaz qui sort du tube est bien inférieure à la somme des deux vitesses.

» S'il y a plus de deux volumes d'hydrogène pour un d'acétylène, celui-ci se transforme intégralement en éthane : le gaz qui se dégage est formé exclusivement d'éthane et d'hydrogène en excès, sans acétylène, ni carbures éthyléniques.

» Si la quantité d'hydrogène est plus faible, il y a production simultanée d'éthane et d'éthylène. C'est ce qui avait lieu dans l'expérience suivante :

Vitesse de l'hydrogène	58^{cc} par minute.
Vitesse de l'acétylène	39^{cc} »
Somme des gaz qui arrivent	97^{cc} par minute.
Vitesse du gaz qui sort	42^{cc} »

» Ce gaz contient :

	cc
Acétylène	8,4
Hydrogène	3,0
Ethane	25,0
Éthylène	5,6
	42,0

La composition des produits obtenus concorde bien avec la réduction du volume gazeux; il n'y a eu aucune formation secondaire appréciable par condensation de produits liquides ou charbonneux.

» Quand le mélange des gaz contient un excès d'acétylène, l'éthylène domine dans les produits de la réaction; mais il y demeure toujours de l'éthane, même en présence de proportions notables d'acétylène demeuré libre. Citons une expérience :

Vitesse de l'hydrogène	58^{cc} par minute.
Vitesse de l'acétylène	66^{cc} »
Somme des gaz qui arrivent	124^{cc} par minute.
Vitesse du gaz qui sort	70^{cc} »

Ces 70^{cc} renferment :

Acétylène	25,1
Hydrogène	4,4
Éthylène	30,2
Éthane	10,3

» Il est aisé de voir que la réaction est presque théorique : des produits supérieurs n'ont pris naissance qu'à dose négligeable.

» II. En opérant avec le même noir de platine, non plus à froid, mais au-dessus de 180°, l'hydrogénation se poursuit plus aisément encore; dans ce cas, même avec un excès d'hydrogène, la réaction devient comparable à celle que le nickel donne déjà à la température ordinaire. Il y a formation appréciable de produits forméniques ou éthyléniques supérieurs dont une portion se condense à l'état liquide dans les parties froides du tube.

» Alors, ainsi que cela a lieu pour le nickel, l'accroissement de la proportion d'acétylène dans le mélange gazeux introduit progressivement la destruction charbonneuse de l'acétylène par le noir, avec incandescence et production de carbures aromatiques, telle que l'ont réalisée en 1896 MM. Moissan et Moureu.

» III. *Hydrogénation de l'éthylène.* — Une traînée de noir de platine étant disposée dans un tube que parcourt un courant d'hydrogène, l'introduction d'éthylène dans le gaz amène de suite une élévation notable de température corrélative d'une formation régulière d'éthane : l'éthylène a presque entièrement disparu.

» Mais l'échauffement, d'abord localisé dans la partie antérieure du noir, se transporte peu à peu dans le sens du courant gazeux et ne tarde pas à disparaître en même temps que cesse la réaction. *L'activité du noir n'a donc été que temporaire,* et la carburation légère du métal a suffi pour la faire cesser. On peut la rétablir en maintenant la température vers 100° à 120°, mais la combinaison n'est pas très rapide à cette température. Avec une colonne de 30^{cm} et une vitesse totale des gaz voisine de 100^{cc} par minute, la réaction totale n'est pratiquement réalisée qu'au-dessus de 180°.

» Dans une expérience à 185°, on a eu la réaction

$$55\,C^2H^4 + 41\,H^2 = 41\,C^2H^6 + 14\,C^2H^4,$$

le gaz ne contenait plus que des traces d'hydrogène libre.

» Le *noir de platine* ne peut donc réaliser réellement qu'à chaud l'hydrogénation de l'éthylène, tandis qu'il provoque à froid pendant un temps très long celle de l'acétylène.

» En opérant de la même manière avec de la *mousse de platine,* très active pour déterminer certaines hydrogénations, nous n'avons observé *à froid* aucune hydrogénation appréciable de l'éthylène, non plus que de l'acétylène. Mais au-dessus de 180°, les deux réactions se produisent régulièrement dans des conditions analogues à celles que donne le noir de platine chauffé. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide méthoxyhydratropique obtenu par oxydation de l'anéthol. Identité de l'acide phlorétique et de l'acide hydroparacoumarique.* Note de M. J. Bougault.

« Dans une Note précédente [1], j'ai montré que l'oxydation de l'anéthol par l'iode et l'oxyde jaune de mercure donne un aldéhyde de for-

---

[1] *Comptes rendus,* t. CXXX, 25 juin 1900.

mule $C^{10}H^{12}O^2$, que l'oxydation de cet aldéhyde par l'oxyde d'argent fournit un acide de formule $C^{10}H^{12}O^3$ ou $CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - C^2H^4 - CO^2H$, et que cet acide constitue ainsi, avec les acides méthylphlorétique et méthylhydroparacoumarique, un troisième isomère, alors que la théorie n'en prévoit que 2 seulement. J'apporte aujourd'hui l'explication de cette anomalie.

» En étudiant les faits connus, se rattachant à l'histoire des acides phlorétique et hydroparacoumarique, j'ai été frappé de la similitude existant entre eux, et entre ceux de leurs dérivés obtenus jusqu'alors. Pensant trouver là l'explication de l'anomalie signalée plus haut, j'ai repris leur étude.

» La phloridzine m'a naturellement servi comme point de départ pour la préparation de l'acide phlorétique, en suivant le procédé indiqué par Hlasiwetz (¹). Quant à l'acide hydroparacoumarique, je l'ai obtenu par hydrogénation de l'acide paracoumarique retiré de l'aloès du Cap, suivant une méthode due également à Hlasiwetz (²).

» J'ai ensuite comparé avec soin les propriétés des deux acides, ainsi que celles d'une série de leurs dérivés correspondants, préparés d'une façon semblable à partir de chacun d'eux. Je décris brièvement les modes de préparation et les propriétés constatées.

» 1° *Acide bibromé,* $OH - C^6H^2Br^2 - C^2H^4 - CO^2H$. — Addition de brome en léger excès à la solution aqueuse de l'acide; précipitation d'un composé huileux qui ne tarde pas à cristalliser. Aiguilles blanches, fondant à 108°-109°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

» 2° *Acide biiodé,* $OH - C^6H^2I^2 - C^2H^4 - CO^2H$. — Acide 0gr,50, dissous dans 25cc d'eau; addition de 2cc de lessive de soude et d'un excès d'iode dissous dans KI. Après un quart d'heure, précipitation par excès de solution concentrée de bisulfite de soude.

» Aiguilles blanches, fondant à 162°. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther; soluble dans une solution de carbonate de soude; le bisulfite de soude l'en précipite. (Ce corps n'avait pas été signalé jusqu'ici.)

» 3° *Acide mononitré,* $OH - C^6H^3(AzO^2) - C^2H^4 - CO^2H$. — Obtenu par l'action de l'acide azotique (8 parties d'acide azotique $D = 1.39$ et une partie d'eau). On précipite par l'eau. Aiguilles jaunes fondant à 90°. Soluble dans l'alcool.

» 4° *Éther méthylique,* $CH^3O - C^6H^4 - C^2H^4 - CO^2H$. — Acide 0gr,50, soude 1gr, iodure de méthyle 2gr, alcool méthylique 10cc. La réaction commence à froid, on termine au bain-marie avec réfrigérant à reflux. On chasse l'alcool et l'on précipite par HCl. Lamelles incolores fondant à 101°; très peu solubles dans l'eau. Sels alcalins et alcalino-terreux très solubles.

(¹) *Jahresb. u. d. Fortsch. d. Chemie,* p. 700; 1855.

(²) *Liebig's Annalen,* t. CXXXV, p. 31.

» 5° *Éther éthylique,* $C^2H^5O - C^6H^4 - C^2H^4 - CO^2H$. — Acide 0gr,50, soude 1gr, bromure d'éthyle 2gr, alcool éthylique 10cc. On chauffe en tube scellé à 120° pendant deux heures. Fond à 104°. Propriétés générales de l'éther méthylique.

» 6° *Éther diméthylique,* $CH^3O - C^6H^4 - C^2H^4 - CO^2CH^3$. — Acide 1gr, soude 0gr,50, iodure de méthyle 4g, alcool méthylique 10cc. On chauffe en tube scellé à 120° pendant deux heures. On précipite ensuite par l'eau, l'éther se sépare sous forme d'une huile qui cristallise peu après. Fond à 38°. Saponifié par la soude, il donne l'éther méthylique fondant à 101°.

» Les deux acides, phlorétique et hydroparacoumarique, traités comme il vient d'être dit pour la préparation de ces six dérivés, ont toujours donné des résultats identiques. Le Tableau ci-dessous met bien en évidence l'identité des deux acides; la première colonne comprend les points de fusion donnés par les divers auteurs, la deuxième, ceux que j'ai trouvés pour les composés que j'ai préparés moi-même :

	Acide hydroparacoumarique.		Acide phlorétique.	
L'acide	fond à 125° (Hlasiwetz), 129° (Stöhr).	128°	128° (Hlasiwetz)........	128°
L'acide bibromé	» 107°-108° (Stöhr)............	109	....	109
L'acide biiodé	»	162	....	162
L'acide mononitré	» 90°,5 (Stöhr)...............	90	....	90
L'éther méthylique	» 101° (Perkin)................	101	103° (Körner et Corbetta).	101
L'éther éthylique	»	104	106° (Körner et Corbetta).	104
L'éther diméthylique	» 38° (Eigel)..................	38	38° (Körner et Corbetta).	38

» L'identité manifeste de l'acide phlorétique avec l'acide hydroparacoumarique fait disparaître l'anomalie, que j'avais signalée, de trois acides différents pour deux formules prévues par la théorie.

» L'acide hydroparacoumarique ayant été obtenu synthétiquement au moyen de l'acide paraminocinnamique [1], sa formule

$$OH - C^6H^4 - CH^2 - CH^2.CO^2H$$

paraît bien établie. L'acide nouveau, que j'obtiens en partant de l'anéthol a donc la formule attribuée jusqu'ici à l'acide méthylphlorétique $CH^3O - C^6H^4 - CH\left\langle\begin{matrix}CO^2H\\CH^3\end{matrix}\right.$, et est par suite l'acide méthoxyhydratropique.

» Il s'ensuit, pour l'aldéhyde qui lui correspond, la formule

$$CH^3O - C^6H^4 - CH\left\langle\begin{matrix}CHO\\CH^3\end{matrix}\right. .$$

---

(1) E. Stöhr, *Liebig's Annalen,* t. CCXXV, p. 57.

» Je crois inutile d'ajouter que les acides et les aldéhydes obtenus avec l'isosafrol, l'isométhyleugénol, et l'isoapiol et dont j'ai parlé brièvement dans ma Note précédente (*loc. cit.*), ont nécessairement des formules analogues à celles que je viens d'établir pour l'aldéhyde et l'acide dérivés de l'anéthol, c'est-à-dire que la chaîne latérale $-C^3H^5$ devient $-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CHO}{\diagdown CH^3}$ pour les aldéhydes, et $-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO^2H}{\diagdown CH^3}$ pour les acides.

» Je termine par une remarque importante, suggérée par la formule de constitution que j'ai été amené à attribuer à l'aldéhyde dérivé de l'anéthol. Si l'on rapproche, en effet, cette formule $CH^3O-C^6H^4-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CHO}{\diagdown CH^3}$, de celle de l'anéthol lui-même, $CH^3O-C^6H^4-CH=CH-CH^3$, on voit qu'il est difficile d'expliquer le mécanisme de la réaction qui, par simple fixation de O sur l'anéthol (fixation précédée ou non d'une addition de IOH, avec élimination subséquente de HI), donne l'aldéhyde $CH^3O-C^6H^4-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CHO}{\diagdown CH^3}$. Une pareille transformation se comprendrait, au contraire, très facilement en supposant à la chaîne latérale dite *propénylique* $-CH=CH-CH^3$, la forme triméthylénique $-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH^2}{\diagdown CH^2}$ (les deux CH^2 reliés entre eux).

» La même remarque s'applique évidemment à l'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol.

» Je poursuis mes recherches dans le but de vérifier la formule proposée. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Procédé de synthèse d'homologues supérieurs de l'éther acétylacétique et de l'acétylacétone* [1]. Note de M. L. Bouveault.

« On ne connaît aucun des homologues supérieurs de l'éther acétylacétique dérivant par substitution dans le CH^3 terminal tels que seraient les éthers propionyl- ou butyrylacétique. Quant aux homologues correspondants à l'acétylacétone, on connaît les deux premiers termes de la série, préparés par M. Claisen en condensant avec l'acétate d'éthyle et le sodium la méthyléthylcétone et la méthylpropylcétone, ou en condensant l'acétone ordinaire avec le propionate ou le butyrate d'éthyle (Claisen et Ehrhardt, *D. ch. Ges.*, t. XXII, p. 1015).

---

[1] Institut chimique de Nancy.

» J'ai réussi à obtenir ces différents éthers β-cétoniques et β-dicétones en employant seulement, comme matière première, l'éther acétylacétique et les chlorures des acides de la série grasse, ce qui rend leur obtention très aisée.

» L'action du chlorure d'acétyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé en suspension dans l'éther a été faite, pour la première fois, par M. James (*Lieb. Ann.*, t. CCXXVI, p. 213; *Bull.*, 2ᵉ série, t. XLV, p. 99). Elle a depuis fait l'objet d'un assez grand nombre de recherches de la part de MM. Claisen, Michaël, Ilef, etc. Il résulte de ces divers travaux que cette réaction donne naissance à deux composés isomères :

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - CH - CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad\quad CH^3 - \overset{|}{C}O \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} CH^3 - C = CH - CO^2C^2H^5, \\ \quad\quad\quad \overset{|}{O} - CO - CH^3 \end{array}$$

et doués de propriétés chimiques différentes. Le premier de ces deux corps se dissout dans les alcalis caustiques, tandis que le second y était insoluble.

» J'ai remplacé dans cette réaction le chlorure d'acétyle par un de ses homologues supérieurs, dans l'espèce, le chlorure d'isobutyryle.

» On obtient, sans difficulté et avec un excellent rendement, le mélange des deux isomères :

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - CH - CO^2C^2H^5 \\ {}^{CH^3}_{CH^3}\!\!>CH - \overset{|}{C}O \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} CH^3 - C = CH - CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad \overset{|}{O} - CO - CH\!<^{CH^3}_{CH^3} \end{array}$$

qui constitue un liquide incolore bouillant à 108° sous 10ᵐᵐ. La séparation des deux isomères a présenté quelques difficultés. En traitant le produit par un alcali étendu, on dissout le premier corps et on laisse le second qui peut être lavé avec un alcali concentré et obtenu ainsi à l'état de pureté. C'est un liquide incolore, d'odeur spéciale, bouillant à 117° sous 15ᵐᵐ.

» Mais, quand on veut régénérer son isomère de la solution alcaline, on constate qu'il a été profondément modifié. On arrive mieux au résultat en employant l'eau de baryte concentrée et froide qui dissout sans l'altérer l'*isobutyryl-acétylacétate d'éthyle* et l'abandonne quand on traite la solution par l'acide chlorhydrique. Malheureusement, l'eau de baryte laisse une quantité importante de produit dans l'isomère insoluble.

» L'isobutyrylacétylacétate d'éthyle constitue un liquide incolore bouillant à 114° sous 15ᵐᵐ. Sa constitution se trouve établie par l'étude de ses produits de dédoublement.

» Si on le traite par l'acide chlorhydrique étendu de son poids d'eau en tube scellé, à 140°-150° on le dédouble en acide acétique, méthylisopropylcétone, acide carbonique et alcool.

$$\begin{array}{l} CH^3 = CO - CH - CO^2C^2H^5 + 2H^2O = CH^3 - COOH + CH^3 + CO^2 + C^2H^6O. \\ \quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CH - \overset{|}{CO} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CH - \overset{|}{CO} \end{array}$$

» Si dans cette même réaction on remplace l'acide chlorhydrique par de l'eau pure, la décomposition est moins profonde et se produit suivant le schéma

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - CH - CO^2C^2H^5 + H^2O = CH^3 - CO - CH^2 + CO^2 + C^2H^6O. \\ \quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CH - \overset{|}{CO} \qquad\qquad\qquad\qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CH - \overset{|}{CO} \end{array}$$

» *L'isobutyrylacétone* ainsi obtenue est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 168°, donnant aisément un sel de cuivre volatil, très soluble dans les dissolvants organiques neutres, en particulier dans le chloroforme et même dans l'éther de pétrole. Il se dépose du mélange de chloroforme et de pétrole en cristaux bleus qui contiennent du dissolvant, car, exposés à l'air, ils se ternissent en devenant roses.

» Enfin, si l'on traite l'isobutyrylacétylacétate d'éthyle par une molécule de soude dissoute dans l'eau ou dans l'alcool, on obtient, en chauffant, une décomposition totale suivant l'équation :

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - CH - CO^2C^2H^5 + NaOH \\ \quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CH - \overset{|}{CO} \\ \qquad = CH^3 - COONa + CH^2 - CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \overset{|}{CO} - CH \Big< \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}. \end{array}$$

» La réaction se fait pour le mieux en opérant en solution aqueuse, chauffant quelque temps et traitant par un courant de vapeur d'eau. Le produit entraîné est ensuite rectifié. On obtient sans difficulté l'*isobutyrylacétate d'éthyle,* liquide incolore, d'une odeur de fruits très agréable; il bout à 93°-94° sous 16^{mm}.

» Ce composé semble plus altérable par les alcalis étendus que ne l'est l'éther acétylacétique. Il se décompose alors en méthylisopropylcétone,

acide carbonique et alcool :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CO - CH^2 - CO^2C^2H5 + 2\,NaOH$$

$$= \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CO - CH^3 + CO^3Na^2 + C^2H^6O.$$

» Cette réaction se passe toujours plus ou moins au moment de la formation de l'isobutyrylacétate d'éthyle et diminue sensiblement le rendement. Il est très remarquable que la décomposition par la soude se fasse exclusivement en acétate et isobutyrylacétate d'éthyle, et pas du tout en isobutyrate et acétylacétate d'éthyle. De la solution aqueuse, je n'ai pas extrait d'autre acide gras que l'acide acétique que j'ai analysé à l'état de sel d'argent. Quant à l'isobutyrylacétate d'éthyle, la netteté de son point d'ébullition et son analyse montrent qu'il est totalement exempt de son homologue inférieur. J'attribue cette orientation de la réaction à ce fait que l'acide acétique, plus fort que l'acide isobutyrique, dégage plus de chaleur que n'en dégagerait ce dernier.

» Tous ces dédoublements de l'isobutyrylacétylacétate d'éthyle sont extrêmement nets et permettent d'obtenir à volonté la méthylisopropylcétone, l'isobutyrylacétone ou l'isobutyrylacétate d'éthyle. Je me propose de vérifier que les autres chlorures d'acides se comportent comme le chlorure d'isobutyryle et que les réactions que je viens d'exposer peuvent être généralisées. J'étudierai également le dédoublement des produits obtenus dans l'action des chlorures d'acides sur les dérivés sodés de l'acétylacétone, des éthers cyanacétiques et maloniques. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mode de formation des composés* $C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl$, $C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2$. Note de M. **Chavastelon.**

» On a vu dans une précédente Communication [1] qu'on réalise expérimentalement la transformation, par la liqueur primitive, des cristaux incolores en cristaux jaunes.

» Dès lors, la succession des phénomènes observés en faisant agir de l'acétylène sur une solution acide de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium peut être formulée ainsi :

---

(1) *Comptes rendus*, juin 1900.

» Quelle que soit la proportion d'acétylène disponible, il y a d'abord formation du composé le plus riche en acétylène

$$C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl,$$

lequel est immédiatement ramené à l'état de

$$C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2.$$

» Un excès de gaz transforme ce dernier à son tour en

$$C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl.$$

» J'ai déterminé quels sont les rapports

$$\frac{Cu^2Cl^2 \text{ combiné à } C^2H^2}{Cu^2Cl^2 \text{ non combiné}} = \frac{C}{N},$$
$$\frac{Cu^2Cl^2 \text{ non combiné}}{Cu^2Cl^2 \text{ initial}} = \frac{N}{I}:$$

» 1° Dans la liqueur jaune (A) qui surnage un abondant dépôt de cristaux jaunes;

» 2° Dans la même liqueur (B) qui surnage les cristaux incolores provenant de la transformation des cristaux jaunes par l'action prolongée de C^2H^2.

» J'ai trouvé pour (A) :

$$\frac{C}{N} = 0,40, \qquad \frac{N}{I} = 0,68;$$

pour (B)

$$\frac{C}{N} = 0,61, \qquad \frac{N}{I} = 0,33,$$

d'où l'on déduit

$$\frac{C}{I}(A) = 0,25, \qquad \frac{C}{I}(B) = 0,20.$$

» Donc, dans les liqueurs (A) et (B) saturées de cristaux de chaque espèce, l'équilibre correspond pour (A) à 25 pour 100 du Cu^2Cl^2 combiné, pour (B) à 20 pour 100 du Cu^2Cl^2 combiné.

» La formation des composés, jaune ou incolore, au sein de la solution primitive acidulée par l'acide chlorhydrique de Cu^2Cl^2 dans KCl, se rattache elle-même à la formation du composé plus simple [1]

$$C^2H^2.Cu^2Cl^2.$$

---

[1] *Comptes rendus*, 20 juin 1898.

» En effet, si dans la solution primitive on fait tomber des cristaux du composé précédent, on voit la liqueur jaunir ainsi que les cristaux.

» Un excès de cristaux fournit le composé

$$C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2$$

que la liqueur saturée à 22° dépose également à 13°.

» Le mécanisme des réactions peut être représenté par les équations suivantes :

(1) $$C^2H^2 + Cu^2Cl^2 = C^2H^2.Cu^2Cl^2,$$

(2) $$C^2H^2.Cu^2Cl^2 + Cu^2Cl^2 + KCl = C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl,$$

(3) $$C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl + 2Cu^2Cl^2 + KCl = C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2,$$

(4) $$C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2 + C^2H^2 = 2[C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl].$$

» Dans une prochaine Communication, nous expliquerons le mode d'action de C^2H^2 sur une solution neutre de Cu^2Cl^2 dans KCl. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les combinaisons métalliques du diazoamidobenzène* [1]. Note de M. **Louis Meunier**, présentée par M. Henri Moissan.

« *Dérivé cuivreux du diazoamidobenzene.* — Nous avons déjà montré que la poudre de cuivre pouvait réagir sur le diazoamidobenzène pour donner un composé cuivreux de formule

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - Az = Az - \underset{|}{Az} - C^6H^5 \\ Cu \\ | \\ Cu \\ C^6H^5 - Az = Az - \overset{|}{Az} - C^6H^5. \end{array}$$

» Cette constitution est encore mise en évidence par les deux nouveaux procédés de préparation suivants, qui sont d'ailleurs plus pratiques que le précédent :

» 1° Par chauffage au bain-marie d'une solution benzénique de diazoamidobenzène en présence d'oxyde cuivreux ;

» 2° Par réaction d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux sur une solution alcoolique bouillante de diazoamidobenzène.

» *Propriétés.* — Petits cristaux feutrés de couleur variant du jaune au

---

[1] Laboratoire de Chimie appliquée de l'Institut de Chimie de Lyon.

rouge orangé suivant le mode de préparation; insolubles dans l'eau, l'éther, la ligroïne, solubles dans le benzène, surtout à chaud, décomposables vers 270°. L'acide nitrique les décompose à la température ordinaire avec explosion et incandescence. La solution benzénique traitée par l'hydrogène sulfuré précipite du sulfure cuivreux, tandis que la liqueur filtrée évaporée à sec donne comme résidu du diazoamidobenzène.

» *Chlorhydrate, bromhydrate, iodhydrate du dérivé cuivreux du diazoamidobenzène.* — Nous avons déjà signalé que la solution benzénique du composé précédent, traitée par l'acide chlorhydrique gazeux sec, fixait ce dernier corps pour donner un chlorhydrate peu stable dans les conditions de l'expérience en raison de l'excès d'acide chlorhydrique et auquel nous avions supposé la formule

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \quad \mathrm{Cl} \\ \diagdown \diagup \\ C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \\ | \\ Cu \\ | \\ Cu \\ | \\ C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \\ \diagup \diagdown \\ \mathrm{H} \quad \mathrm{Cl} \end{array}$$

» Nous avons réussi à préparer ce dernier corps, à l'état pur et stable, en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le diazoamidobenzène en solution benzénique et en présence de poudre de cuivre. La réaction est presque intégrale après trois heures d'ébullition, et il se sépare un composé jaune insoluble, donnant à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Théorie pour la formule $[(C^6H^5)^2Az^2CuHCl]^2$.
Az	13,95	14,97
Cl	12,9	12,42
Cu	22,02	22,14

» Le corps obtenu dans cette réaction, comme celui qui prend naissance dans l'action ménagée du gaz chlorhydrique sec sur la solution benzénique du sel cuivreux, se présente sous forme d'aiguilles microscopiques jaune clair, insolubles dans l'eau, la benzine, l'alcool, l'éther, le chloroforme, se décomposant sans fondre vers 180°.

» Sa constitution correspond bien à celle que nous avions prévue; en effet, si on le soumet à l'action d'une solution alcaline à chaud, il y a formation de chlorure alcalin et du sel cuivreux du diazoamidobenzène.

» D'ailleurs le diazoamidobenzène lui-même en solution benzénique,

traité par le gaz chlorhydrique sec, donne un chlorhydrate blanc insoluble dans la benzine, peu stable dans les conditions de l'expérience, en raison de l'excès d'acide chlorhydrique ; aussi, si on l'isole, il y a formation, au contact de l'air humide, d'un peu de phénol et de chlorhydrate d'aniline. La présence de ce dernier corps détermine alors la transformation moléculaire lente du chlorhydrate de diazoamidobenzène en chlorhydrate d'amidoazobenzène violet.

» Le bromhydrate et l'iodhydrate du sel cuivreux du diazoamidobenzène se préparent de la même manière que le chlorhydrate.

» Dans une prochaine Communication, nous indiquerons comment la réaction du diazoamidobenzène sur les dérivés mono et polyhalogénés des carbures peut être utilisée comme moyen de synthèse.

» *Dérivé cuivrique du diazoamidobenzène*
$$\left\{\begin{array}{l} C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad Cu \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \end{array}\right. .$$

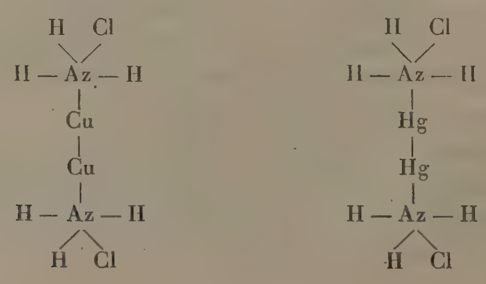
— Le nitrate de cuivre sec, en solution dans l'alcool absolu, traité par le diazoamidobenzène en solution alcoolique légèrement alcaline, donne des aiguilles noir verdâtre insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans la benzine, fondant en se décomposant vers 170°.

» *Analyse :*

	Trouvé.	Théorie pour $(C^6H^5)^4Az^6Cu$.
Az...............	18,8	18,46
Cu...............	12,7	13,84

» La solution benzénique du dérivé cuivrique précipite en jaune sans dégagement d'azote par l'acide chlorhydrique gazeux sec.

» *Remarque.* — Il semble possible d'attribuer à certains composés ammoniés du cuivre et du mercure des formules de constitution identiques à celles des corps précédents, c'est ainsi que les chlorures de cuproso et de mercurosodiammonium $Cu_2Cl^2, 2AzH^3$ et $HgCl^2, 2AzH^3$ peuvent admettre comme formules de constitution



« Les chlorures de cupro et de mercurodiammonium $Cu\,Cl^2, 2\,Az\,H^3$ et $Hg\,Cl^2, 2\,Az\,H^3$ pourront s'écrire

$$\begin{array}{c} H \quad Cl \\ \diagdown\diagup \\ H - Az - H \\ | \\ Cu \\ | \\ H - Az - H \\ \diagup\diagdown \\ H \quad Cl \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} H \quad Cl \\ \diagdown\diagup \\ H - Az - H \\ | \\ Hg \\ | \\ H - Az - H \\ \diagup\diagdown \\ H \quad Cl \end{array}$$

» De même la combinaison de chlorure cuivreux et d'aniline obtenue par Saglier (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 1422) pourra être considérée comme admettant pour formule de constitution

$$\begin{array}{c} H \quad Cl \\ \diagdown\diagup \\ C^6H^5 - Az - H \\ | \\ Cu \\ | \\ Cu \\ | \\ C^6H^5 - Az - H \\ \diagup\diagdown \\ H \quad Cl \end{array}$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide azotique sur le gaiacol trichloré.* Note de M. **H. Cousin**, présentée par M. Moissan.

« Dans un travail paru aux *Comptes rendus* (¹), j'ai fait voir que les gaïacols tétrachlorés et tétrabromés traités par l'acide azotique donnaient les orthoquinones tétrachlorées et tétrabromées, c'est-à-dire des dérivés de la pyrocatéchine.

» J'ai étudié la même réaction dans le cas du gaïacol trichloré, et les résultats ont été tout différents.

» Je dissous 10^{gr} de gaïacol trichloré dans 50^{cc} d'acide acétique et ajoute peu à peu 10^{cc} d'acide nitrique; la liqueur se colore en rouge, il y a dégagement de vapeurs nitreuses et au bout de peu de temps, il se dépose de petits cristaux rouges que l'on dessèche et purifie par cristallisation dans

(¹) T. CXXIX, p. 967.

l'éther à chaud ou dans l'acide acétique. Le corps obtenu se présente en petites aiguilles aplaties groupées en masses arrondies ou en petites lamelles aplaties, d'une belle couleur rouge orangé; il est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, plus soluble à chaud. Le point de fusion est compris entre 158° et 162°. Les analyses mènent à la formule $C^{13}H^5Cl^5O^4$.

» Il se dissout facilement dans la benzine à chaud, et, par refroidissement, il se dépose de gros cristaux prismatiques groupés en faisceaux ou isolés, d'une belle couleur rouge orangé : c'est une combinaison moléculaire avec la benzine de formule $2C^{13}H^5Cl^5O^4 + C^6H^6$. Dans l'étuve, à 100°, cette combinaison perd rapidement la benzine et donne le corps $C^{13}H^5Cl^5O^4$: à la température ordinaire, les cristaux s'altèrent peu à peu, perdent la benzine, et il reste une poudre rouge orangé constituée par le corps privé de benzine.

» Le dérivé $C^{13}H^5Cl^5O^4$ ou la combinaison avec la benzine sont facilement réduits par l'acide sulfureux en solution alcoolique. Quand, à une solution alcoolique du corps orangé, l'on ajoute de l'acide sulfureux, la liqueur perd peu à peu sa teinte rouge et devient bientôt incolore; une addition d'eau précipite une poudre cristalline blanche qui est desséchée et purifiée par cristallisation dans la benzine. J'obtiens ainsi de petits cristaux prismatiques, assez volumineux, incolores, mais brunissant rapidement au contact de l'air. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, dans la benzine à chaud. Leur point de fusion est 166°-167°, leur formule $C^{13}H^7Cl^5O^4$, c'est-à-dire diffère par H^2 en plus de celle du corps rouge. Leur solution alcoolique traitée par le perchlorure de fer prend une belle coloration verte passant au violet par une trace d'alcali. Traité par l'acide nitrique, il est oxydé et redonne le dérivé rouge $C^{13}H^5Cl^5O^4$.

» Voyons maintenant quelle est la nature du dérivé formé dans l'action de l'acide nitrique sur le gaïacol trichloré :

» 1° C'est évidemment un corps du groupe des quinones car, traité par les réducteurs, il fixe H^2 et donne un produit incolore et de fonction phénolique;

» 2° Il contient du méthoxyle OCH^3 car, traité par l'acide iodhydrique concentré, il donne de l'iodure de méthyle. Des dosages de méthoxyle par la méthode de Zeisel montrent que, pour une molécule $C^{13}H^5Cl^5O^4$, il y a une molécule de méthoxyle OCH^3. Sa formule peut donc être écrite $C^{12}H^2Cl^5O^3 - OCH^3$;

» 3° Distillé avec de la poussière de zinc, il donne des produits de décomposition possédant l'odeur caractéristique du diphényle $C^{12}H^{10}$ ou $C^6H^5 - C^6H^5$; j'ai isolé, dans ces produits de décomposition, de petites quantités d'un corps ayant le même aspect microscopique que le diphényle.

» D'après ce qui précède, je considère que la réaction s'effectue de la façon suivante :

» Deux molécules de gaïacol trichloré $C^6HCl^3 - OH - OCH^3$ s'unissent en perdant l'une un atome d'hydrogène, l'autre un atome de chlore; en même temps l'acide nitrique saponifie l'une des molécules de gaïacol trichloré et forme de la pyrocatéchine trichlorée; l'acide nitrique agissant alors comme oxydant enlève deux atomes d'hydrogène, l'un à l'oxhydryle OH provenant du groupement OCH^3 saponifié, l'autre au groupement OH de la molécule du gaïacol trichloré non saponifié. Il y a ainsi formation d'une quinone particulière à laquelle convient l'une des deux formules

$$OCH^3 - \underbrace{O - Cl^3C^6 - C^6HCl^2 - O} - OH$$

ou

$$OCH^3 - \underbrace{O - HCl^2C^6 - C^6Cl^3 - O} - OH.$$

» Le produit de réduction possède l'une des deux formules correspondant à celles de la quinone

$$OCH^3 - OH - Cl^3C^6 - C^6HCl^2 - OH - OH$$

ou

$$OCH^3 - OH - HCl^2C^6 - C^6Cl^3 - OH - OH.$$

» *En résumé*, l'acide nitrique agissant sur le gaïacol trichloré donne un corps qui est à la fois un produit d'oxydation et de condensation. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les Aloïnes.* Note de M. E. Léger, présentée par M. H. Moissan.

« Selon Klunge [1], la barbaloïne se distinguerait des autres aloïnes par la réaction suivante qui porte son nom. Si à une solution aqueuse de barbaloïne on ajoute du sulfate de cuivre et du NaCl, on obtient une coloration rouge cerise qui s'accentue lorsqu'on ajoute de l'alcool à la

(1) *Schweizerische Wochenschrift für Chem. u. Pharm.*, t. XXI, p. 1.

solution ou si on la chauffe. J'ai constaté que cette réaction diminue d'intensité au fur et à mesure que l'on multiplie les cristallisations; et, après sept cristallisations dans l'alcool méthylique opérées avec 10^{cc} de solvant pour 1^{gr} d'aloïne, le produit ne donne plus la réaction de Klunge. Par contre, l'isobarbaloïne soumise à cette réaction donne, même avec des traces de matière, une coloration rouge violacée très intense. Ceci montre que la réaction de Klunge appartient à l'isobarbaloïne et non pas à la barbaloïne. L'obtention de la barbaloïne pure se réalisera plus facilement en utilisant la réaction de Klunge elle-même et en se basant sur ce fait que les deux aloïnes, bien que toutes deux oxydables par le réactif de Klunge, le sont à des degrés différents. En pratique, ce sera toujours l'isobarbaloïne qui disparaîtra la première.

» On dissout 10^{gr} de barbaloïne, cristallisée deux à trois fois et souillée encore d'isobarbaloïne, dans 100^{cc} d'eau avec 15^{gr} de NaCl pur; on chauffe au bain-marie et l'on ajoute 5^{cc} d'une solution saturée de sulfate de cuivre. Le liquide prend une belle couleur rouge. Après 10 minutes, on laisse refroidir et l'on recueille les cristaux. Une deuxième et même une troisième opération pratiquées comme la première sont souvent nécessaires pour obtenir une aloïne ne se colorant plus par le réactif de Klunge. La matière, après dessiccation à l'air, est purifiée par cristallisation dans l'alcool méthylique.

» La barbaloïne pure n'a plus les mêmes caractères que le produit souillé d'isobarbaloïne. Sa couleur est d'un jaune plus pâle. Naturellement, elle ne se colore pas en rouge par le réactif de Klunge. Elle ne se colore pas davantage par AgO^3H froid; la coloration rouge ne se produit qu'à chaud. Son dérivé trichloré, qui cristallise en prismes clinorhombiques, présente, comme nous le verrons plus loin, des angles différents. La triacétyltrichlorobarbaloïne pure fond à 164°,8 au lieu de 152°-153°, point de fusion du corps souillé d'isobarbaloïne. Ces deux derniers faits montrent avec quelle ténacité l'isobarbaloïne est retenue par la barbaloïne, puisqu'elle accompagne cette dernière même dans son dérivé chloré et dans le dérivé acétylé de celui-ci.

» *Tribromobarbaloïne*, $C^{16}H^{13}Br^3O^7 + 3H^2O$ [1]. — J'ai dit (*Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 234) que le précipité jaune formé par l'eau bromée dans la solution aqueuse de barbaloïne n'est pas cristallisable. En réalité, il se dépose de l'alcool à 60 pour 100 en aiguilles jaunes feutrées. Il diffère

---

(1) Nous publierons ailleurs les analyses des corps décrits dans cette Note.

par son aspect, sa solubilité dans l'alcool et son état d'hydratation du corps décrit jusqu'ici sous ce nom, corps que j'ai montré n'être autre chose que la tribromisobarbaloïne.

» *Aloïnes de l'aloès du Cap.* — Sous le nom de *capaloïne,* Treumann [1], puis A. Tschirch [2], ont obtenu des produits cristallisés encore peu étudiés. Ces aloïnes ne peuvent être préparées par les méthodes que j'ai indiquées pour le traitement des aloès des Barbades ou du Natal.

» On les obtient en agitant avec du chloroforme la solution concentrée de l'aloès du Cap dans l'alcool méthylique. Le liquide se sépare en deux couches. La couche inférieure est distillée; puis le dissolvant distillé est agité à nouveau avec la portion de l'aloès restée insoluble dans le chloroforme. On fait quatre à cinq traitements semblables. Les résidus poisseux provenant de l'évaporation des solutions chloroformiques sont amenés à consistance sirupeuse avec un mélange à volumes égaux de chloroforme et d'alcool absolu, puis le tout est abandonné en lieu frais. Après quatre à cinq jours, on recueille la masse cristalline, on l'essore et l'on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool méthylique. Le rendement est voisin de 6 pour 100.

» Les premières portions de la cristallisation sont constituées par une aloïne en aiguilles jaune pâle, présentant tous les caractères de la barbaloïne pure décrite plus haut. Elle cristallise dans l'eau avec $3H^2O$. Son dérivé tribromé $C^{16}H^{13}Br^3O^7 + 3H^2O$ est tout à fait semblable à celui de la barbaloïne pure. Le dérivé chloré $C^{16}H^{13}Cl^3O^7 + 1\frac{1}{2}H^2O$ cristallise en prismes clinorhombiques.

» Ceux-ci, examinés par M. Wyrouboff, donnent

$$1,5480 : 1 : 1,3944$$

» L'angle $ph^1 = 97°26'$ et le dérivé chloré de la barbaloïne exempte d'isobarbaloïne

$$1,5242 : 1 : 1,4031$$

» L'angle $ph^1 = 97°$ avec les faces p, h^1, m, $b^{\frac{1}{2}}$, $a^{\frac{1}{2}}$.

» L'ancienne barbaloïne (*Comptes rendus,* t. CXXVII, p. 235) possédait des formes très voisines avec

$$1,5448 : 1 : 1,3860$$

mais l'angle ph^1 était de 99°20′ et, par conséquent, tous les angles étaient fort différents (M. Wyrouboff).

---

[1] *Encyclopädie der Pharm.* de Geissler et Moeller, t. I, p. 263.

[2] *Schweizerische Wochenschrift für Chem. u. Pharm.*, t. XXXVI, p. 451.

» Le dérivé triacétylé de la trichloraloïne de l'aloès du Cap est tout à fait identique avec celui de la trichlorobarbaloïne. Il forme des lamelles minces quadratiques. Les deux corps fondent à 164°-165°. Les cristaux sont anhydres dans les deux cas.

» Traitée par AzO^3H, selon Tilden (*Chem. News*, t. XXV, p. 344), l'aloïne de l'aloès du Cap donne, comme la barbaloïne, les acides aloétique, chrysammique et picrique. Les aloïnes des aloès du Cap et des Barbades réduisent la liqueur de Fehling à chaud et la solution ammoniacale de nitrate d'argent à froid. Elles peuvent même développer l'image latente photographique, mais elles ne présentent aucun avantage sur l'hydroquinone. Cependant, les papiers au gélatinobromure développés aux aloïnes donnent des épreuves possédant un ton jaune verdâtre atténué assez agréable d'aspect.

» Ce qui précède permet de conclure que l'aloès du Cap renferme une aloïne identique avec la barbaloïne de l'aloès des Barbades. Nous verrons prochainement que ce même aloès du Cap renferme une autre aloïne différente de celles que j'ai décrites jusqu'ici. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Solubilité du chlorure cuivrique dans les véhicules organiques* [1]. Note de M. **Œchsner de Coninck**.

« Le chlorure cuivrique, $CuCl^2, 2H^2O$, se comporte comme un agent oxydant et chlorurant vis-à-vis des composés organiques; anhydre, il constitue un excellent agent déshydratant, polymérisant ou dépolymérisant, suivant les conditions. J'ai d'abord étudié ses solubilités dans les milieux organiques, au point de vue qualitatif et quantitatif.

» I. Alcools. — $CuCl^2, 2H^2O$ est très soluble dans l'alcool méthylique, facilement soluble dans l'alcool éthylique, assez soluble dans l'alcool propylique, un peu soluble dans les alcools isobutylique et amylique. Les liqueurs sont vert émeraude, vert clair, vert jaunâtre et jaunes. Le glycol ne dissout pas le sel à froid, mais le dissout facilement à chaud en vert clair. Même résultat pour la glycérine.

» *Aldéhydes*. — $CuCl^2, 2H^2O$ est insoluble à froid, soluble en bleu clair, à chaud, dans la paraldéhyde. $CuCl^2$, à chaud, dépolymérise partiellement la paraldéhyde. L'aldéhyde benzoïque ne dissout pas $CuCl^2, 2H^2O$.

» *Acides*. — L'acide formique cristallisable dissout une petite quantité du sel en

---

[1] Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Montpellier.

vert clair. $CuCl^2, 2H^2O$ ne se dissout pas dans l'acide acétique cristallisable, à froid, mais se dissout, à chaud, en jaune verdâtre.

» *Éthers.* — Le chlorure cuivrique ne se dissout que très faiblement dans l'éther acétique; il est insoluble dans l'éther ordinaire et dans l'éther absolu.

» *Sulfure de carbone pur.* — $CuCl^2, 2H^2O$ y est insoluble à froid et à chaud.

» *Acétone.* — L'acétone pure dissout assez facilement le sel en jaune verdâtre.

» *Bases.* — La *méthylamine* en solution aqueuse à 30 pour 100 dissout le chlorure cuivrique, d'abord en violet, puis en bleu foncé; la *triméthylamine* ne le dissout pas ou presque pas. L'*aniline* et l'*ortho-toluidine* ne dissolvent pas le sel à froid; à chaud, elles sont oxydées et se colorent en brun foncé. La *méthylaniline,* en solution alcoolique, fournit dans les solutions très étendues du sel une opalescence blanc bleuâtre, et dans les solutions concentrées une coloration vert d'eau, puis un précipité verdâtre; il y a fluorescence blanc bleuâtre : à la longue, la couleur vert d'eau vire au gris foncé, puis au violet.

» *Alcaloïdes volatils.* — La *pyridine* pure dissout $CuCl^2, 2H^2O$ en bleu clair; la plus petite addition d'eau fait virer au bleu indigo. L'*α-picoline* pure dissout le sel en vert émeraude d'abord, puis en bleu foncé. La *pipéridine* ne dissout rien à froid.

» *Acétonitrile.* — $CuCl^2, 2H^2O$ se dissout assez facilement, à froid, en jaune foncé.

» *Carbures et dérivés.* — Le chlorure de méthylène, l'iodure d'éthyle, l'iodure de propyle ne dissolvent le sel, ni à froid, ni à chaud; même résultat avec le bromure d'éthylène. La benzine pure, le toluène, le xylène, la ligroïne légère, la nitrobenzine, l'essence de térébenthine ne dissolvent pas non plus le chlorure cuivrique.

» II. Alcool méthylique pur. — A $+20°$, 1 partie du sel se dissout dans 7 parties 3. A $+18°,9$, 1 partie du sel se dissout dans 7 parties 6.

» *Alcool éthylique à* 95°. — A $+20°,3$, une partie du sel se dissout dans $11^p,6$; à $+19°,6$, 1 partie du sel se dissout dans $11^p,9$.

» *Acétone pure.* — A $+22°,1$, 1 partie du sel se dissout dans $43^p,6$; à $+20°$, 1 partie du sel se dissout dans $44^p,2$.

» *Mélange d'alcool à* 98° *et d'eau* { Alcool = 90 parties ; Eau distillée = 10 parties }. — A $+21°,8$, 1 partie du sel se dissout dans 9 parties; à $+23°$, 1 partie du sel se dissout dans $8^p,5$.

» { Alcool absolu = 80 parties ; Eau distillée = 20 parties }. — A $+21°,8$, 1 partie du sel se dissout dans 6 parties; à $+20°,7$, 1 partie du sel se dissout dans $6^p,2$.

» { Acétone = 80 parties ; Eau distillée = 20 parties }. — A $+23°$, 1 partie du sel se dissout dans $5^p,3$ du mélange. A $+21°,8$, 1 partie du sel se dissout dans $5^p,6$.

» { Acétone = 80 parties ; Alcool méthylique = 20 parties }. — A $+23°,1$, 1 partie du sel se dissout dans 12 parties; à $+24°$, 1 partie du sel se dissout dans $11^p,6$.

» { Alcool méthylique = 10 parties ; Alcool à 98° = 90 parties }. — A $+24°,2$, 1 partie du sel se dissout dans $5^p,4$; à $+25°$, 1 partie du sel se dissout dans $5^p,1$.

» { Alcool méthylique = 20 parties / Éther ordinaire = 80 parties }. — A + 24°,1, 1 partie du sel se dissout dans 15p,1 du mélange. A + 22°,4, 1 partie du sel se dissout dans 15p,7.

» { Alcool absolu = 80 parties / Éther ordinaire = 20 parties }. — A + 24°,1, 1 partie du sel se dissout dans 8p,8; à + 25°, 1 partie du sel se dissout dans 8p,5.

» *Mélanges d'eau et d'éther.* — On observe, pour différents mélanges, que le chlorure cuivrique se dissout peu à peu dans l'eau; l'éther se sépare et surnage incolore.

» *Alcool méthylique du commerce.* — A + 23°,9, 1 partie du sel se dissout dans 5p,4; à 23°, 1 partie du sel se dissout dans 5p,6.

» { *Pyridine* = 85 parties / Eau distillée = 15 parties }. — A + 24°,4, 1 partie du sel se dissout dans 63p,4 du mélange; à + 23°,6, 1 partie du sel se dissout dans 63p,7.

» { *Pyridine* = 60 parties / Eau distillée = 40 parties }. — A 27°,3, 1 partie du sel se dissout dans 26p,7 du mélange; à + 28°, 1 partie du sel se dissout dans 26p,2.

» { *α-Picoline* = 75 parties / Eau distillée = 25 parties }. — A + 26°, 1 partie du sel se dissout dans 51p,6; à + 25°,1, 1 partie du sel se dissout dans 52p,3.

» { *α-Picoline* = 70 parties / Eau distillée = 30 parties }. — A + 26°,1, 1 partie du sel se dissout dans 47p,3 du mélange.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition de l'albumen de la graine de Févier d'Amérique* (Gleditschia triacanthos *L.*, *Légumineuses*) (1). Note de M. **Maurice Goret**, présentée par M. Guignard.

« La structure de la graine de Févier d'Amérique est analogue à celle des graines de Canéficier (arbre qui fournit la casse des pharmacies) et de Caroubier. Cette graine se compose d'un testa assez dur, d'un albumen relativement abondant, fortement attaché au testa, et d'un embryon à cotylédons foliacés. La séparation de l'albumen est plus difficile que dans le cas des graines de Canéficier et de Caroubier. Pour l'effectuer, on est obligé de broyer légèrement, à l'aide d'une pince, le testa coriace; l'eau, dans laquelle on fait tremper les graines pendant quelques jours, pénètre alors l'albumen, qui se gonfle, ce qui permet de le séparer, au moyen d'un canif, du testa et des cotylédons, auxquels il n'adhère plus que très légère-

(1) Travail fait au laboratoire de M. le professeur Bourquelot.

ment. On dessèche à l'étuve à 35° l'albumen ainsi obtenu et on le réduit en poudre grossière; c'est en cet état qu'il a servi aux opérations décrites ci-après. Il contient encore en moyenne 10 pour 100 d'eau qu'on ne peut enlever qu'en le maintenant pendant plusieurs heures à l'étuve à la température de 100°.

» 1° On a effectué l'hydrolyse du produit en opérant d'après les indications données par MM. Bourquelot et Hérissey dans l'étude des graines de Caroubier et de Canéficier (1).

» Le mélange suivant a été soumis, à l'autoclave, à une température de 110° pendant une heure et demie :

Albumen séché à 35°..................	20gr (= 18gr d'albumen sec)
Acide sulfurique dilué à 3 pour 100.....	200cc

» La liqueur neutralisée et titrée à la liqueur de Fehling renfermait, après l'hydrolyse, 16gr,37 de sucre réducteur exprimé en glucose, soit, pour 100 d'albumen, 90,99 de sucre réducteur.

» Le résidu non hydrolysé a été recueilli, lavé à l'eau, à l'alcool, séché à l'étuve et pesé; son poids était de 0gr,550, soit de 3,05 pour 100.

» Une seconde hydrolyse a été effectuée sur de l'albumen séché complètement à l'étuve de Gay-Lussac à 100°; on a opéré à la même température et pendant le même temps que dans l'hydrolyse précédente, en changeant seulement les proportions relatives d'albumen, d'eau et d'acide :

Albumen sec..	2gr
Acide sulfurique dilué à 3 pour 100..........................	40cc

» L'analyse a donné 1gr,884 de sucre réducteur, soit 94,20 pour 100.

» 2° Après avoir déterminé la quantité de sucre réducteur que donnait à l'hydrolyse l'albumen de la graine de Févier d'Amérique, on a cherché quelles étaient la nature et la proportion des sucres formés.

» *a*. Des recherches qualitatives ont d'abord montré que les sucres réducteurs formés se composaient, au moins en partie, de galactose et de mannose.

» Le galactose a été isolé à l'état cristallisé. On a déterminé son pouvoir rotatoire :

$$(p = 0,905;\quad v = 15;\quad l = 2;\quad t = 20°).$$

» Déviation observée au bout de cinq heures : $+9°32' = +9°,53$, d'où

$$\alpha_D = \text{à } 20° \, \frac{9,53 \times 15}{2 \times 0,905} = +78°,97.$$

(1) Em. Bourquelot et H. Hérissey, *Sur la composition de l'albumen de la graine de Caroubier* (*Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 228 et 391; 24 juillet et 14 août 1899). — Em. Bourquelot, *Étude chimique et physiologique de l'albumen de la graine de Canéficier* (*Volume jubilaire de la Société de Biologie*, p. 388; 1900).

» Or la formule de Meissl ($\alpha_D = +83,883 + 0,0785P - 0,209t$) donne pour le galactose à la température de $20° + 80°,176$.

» En outre, ce sucre, traité dans des conditions convenables par l'acide azotique étendu ($d = 1,15$), donnait de l'acide mucique.

» Le mannose, précipité d'abord à l'état de mannosehydrazone, a été régénéré à l'aide de l'aldéhyde benzoïque et finalement obtenu aussi à l'état cristallisé.

» *b*. Pour étudier la proportion dans laquelle se trouvent ces deux sucres dans les produits d'hydrolyse de l'hydrate de carbone de l'albumen de la graine de Févier d'Amérique, on a dosé le galactose à l'état d'acide mucique et le mannose à l'état de mannosehydrazone [1] dans trois liqueurs contenant, la première $13^{gr},90$ de sucre réducteur exprimé en glucose, la deuxième $12^{gr},336$ (toutes deux sous un volume de 200^{cc}), la troisième $3^{gr},830$ (sous un volume de 50^{cc}).

» La première a donné $9^{gr},76$ de mannose, soit 70,21 pour 100 de sucre réducteur, elle a donné d'autre part $3^{gr},19$ de galactose, soit 23,01 pour 100 de sucre réducteur; la deuxième a donné $8^{gr},24$ de mannose, soit 66,79 pour 100 de sucre réducteur, elle a donné d'autre part $2^{gr},82$ de galactose, soit 22,91 pour 100 de sucre réducteur; la troisième a donné $2^{gr},60$ de mannose, soit 67,82 pour 100 de sucre réducteur, et d'autre part enfin $0^{gr},8799$ de galactose, soit 22,97 pour 100 de sucre réducteur.

» 4° Enfin, on a étudié sur l'albumen l'action de la *séminase*, ferment soluble des graines de Légumineuses à albumen corné. Ce ferment a été obtenu à l'état de solution, selon la méthode de MM. Bourquelot et Hérissey [1], en faisant macérer dans l'eau des graines de Luzerne germées.

» On a opéré sur un empois de poudre d'albumen desséché à l'étuve à 35°; cet empois a été préparé en maintenant quelque temps le mélange suivant au bain-marie bouillant :

Albumen	4^{gr}
Fluorure de sodium	$0^{gr},90$
Eau distillée	90^{cc}

« Après refroidissement convenable, on a ajouté 10^{cc} de macération de graines germées de Luzerne et l'on a porté le tout à l'étuve à 35°. Au bout d'une heure, la liquéfaction commençait à se produire; elle était complète au bout de trois jours. Le liquide a été alors filtré et essayé à la liqueur de Fehling; il contenait $1^{gr},602$ de sucre réducteur. Les recherches ayant été poussées plus loin, on a trouvé que, comme dans l'hydrolyse par l'acide sulfurique, ce sucre réducteur renfermait à la fois du mannose et du galactose.

---

[1] E. Bourquelot et H. Hérissey, *Sur le dosage du mannose mélangé à d'autres sucres* (*Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 339, 7 août 1899).

[2] Em. Bourquelot et H. Hérissey, *Sur les ferments solubles produits pendant la germination par les graines à albumen corné* (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 42, 2 janvier 1900). — Em. Bourquelot et H. Hérissey, *Sur l'individualité de la* séminase, *ferment soluble sécrété par les graines de Légumineuses à albumen corné pendant la germination* (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 340, 1900).

» De ces expériences on peut conclure, en premier lieu, que l'hydrate de carbone de réserve qui constitue la presque totalité de l'albumen de la graine de Févier d'Amérique est, comme celui de l'albumen des graines de Canéficier et de Caroubier, ou une mannogalactane, ou un mélange de mannane et de galactane. En effet, hydrolysé par l'acide sulfurique étendu, dans les conditions ci-dessus mentionnées, cet albumen fournit environ 90 pour 100 d'un mélange de sucres réducteurs paraissant à peu près exclusivement composé de mannose et de galactose; en second lieu, que cet hydrate de carbone, comme celui des deux graines citées plus haut, est hydrolysé par la *séminase,* c'est-à-dire par le ferment soluble que produisent en germant les graines de Légumineuses à albumen corné. »

EMBRYOGÉNIE. — *L'hermaphroditisme et la parthénogenèse chez les Échinodermes*. Note de M. C. **Viguier**, présentée par M. Edmond Perrier.

« L'hermaphroditisme a été constaté chez toutes les Holothuries du groupe des Synaptes, où on l'a recherché. Parmi les Stellerides il n'est connu que chez l'*Amphiura squamata* et l'*Asterina gibbosa.* Toutefois les *Asterina* de Roscoff et de Banyuls ont montré un hermaphrodisme protandrique qui ne se retrouve pas chez les *Asterina* de Naples.

» Il y aurait donc des différences notables suivant les origines géographiques. Cuénot a également trouvé une seule fois à Roscoff un *Asterias glacialis* hermaphrodite et capable d'auto-fécondation. Il considère le fait comme une anomalie. C'est ainsi que l'on doit regarder l'hermaphrodisme du *Sphærechinus granularis*. Car, sur le très grand nombre d'animaux qui m'ont passé entre les mains, je n'en ai rencontré qu'un seul, mais parfait et capable d'autofécondation. Il est toutefois à remarquer que les larves ainsi produites étaient très rares et présentaient dans leur développement un retard marqué sur les larves ordinaires. Quant à la parthénogenèse, elle n'a été signalée jusqu'ici, autant que je puisse le savoir, que chez l'*Asterina gibbosa*. Je suis en mesure de l'affirmer chez l'*Arbacia pustulosa* Gray, le *Strongylocentratus lividus* Brand et le *Sphærechinus granularis* A. Agassy, dont les œufs ont été mis en culture à la station zoologique d'Alger, avec l'aide de M. Menant, préparateur au laboratoire de Zoologie.

» I. Pour l'*Arbacia,* il a été fait 9 cultures différentes : 4 le 16 mai, avec 1 femelle et 1 mâle chacune; elles ont été désignées par les lettres (A), (B), (C), (D). Le 17 mai, il a été fait 2 cultures complexes, comprenant chacune plusieurs femelles et

plusieurs mâles. La répartition en deux séries uniquement destinées à augmenter les chances de succès n'a été, du reste, que temporaire; les 2 cultures ont été réunies le lendemain, elles ont pris les lettres (E), (F). Le 21 mai, il a été fait 1 culture avec 23 femelles et 10 mâles, marquée (G). Le 29 mai, 2 cultures : une marquée (H) de 10 femelles et 8 mâles; l'autre marquée (I) de 9 femelles et 8 mâles.

» II. *Toxopneustes.* — Il a été fait 8 cultures; la première (A) du 5 mai est celle où a été découverte accidentellement la parthénogenèse.

» Le 11 mai, 2 cultures (B) et (C) de 1 mâle et 1 femelle.

» Le 16 mai, (D), 1 femelle et plusieurs mâles.

» Le 17 mai, (E), plusieurs femelles et plusieurs mâles.

» Le 26 mai, (H), 7 femelles et 8 mâles.

» Le 29 mai, (I), 12 femelles et 8 mâles.

» III. *Sphærechinus.* — Il a été fait 8 cultures de cette espèce :

» Le 4 mai, culture (A), 1 femelle et 1 mâle.

» Le 5 mai, (B), 1 femelle et 1 mâle.

» Le 11 mai, (C), 1 femelle et 1 mâle.

» Le 11 mai, (C′), hermaphrodite.

» Le 23 mai, (D), 2 femelles et 5 mâles.

» Le 25 mai, (E), 3 femelles et 4 mâles.

» Le 26 mai, (F), 3 femelles et 6 mâles.

» Le 26 mai, (G), 2 femelles et 3 mâles.

» La parthénogenèse est rare et peut-être est-elle particulière à des races géographiques, comme celle que signalait M. Cuénot pour l'*Asterina gibbosa.* Je l'ai découverte tout à fait par hasard au cours d'autres recherches. Pour ne pas multiplier le nombre des cultures, j'ai été amené à faire des cultures complexes, dans lesquelles le nombre des femelles et des mâles n'était pas déterminé d'abord, mais l'a été ensuite.

» Pour les *Arbacia,* on n'a employé que les produits provenant des pontes naturelles et, pour les autres, ceux provenant de la dilacération des glandes génitales.

» Il va sans dire qu'on a opéré avec un matériel soigneusement lavé avec l'eau de mer filtrée et que les produits de chaque femelle et de chaque mâle étaient individuellement vérifiés au microscope.

» I. *Arbaccia,* 17 mai. — Les cultures (EF) ont donné le 18 des larves parthénogénétiques très rares tandis que les fécondés suivaient leur développement normal. La culture H du 29 mai a montré le 30 un commencement de segmentation chez un certain nombre d'œufs, les fécondés se développant normalement.

» La culture (I) du 29 mai a montré le 30 des larves mais fort rares et en retard sur celles provenant des œufs fécondés.

» La culture qui a donné les résultats les plus probants est la culture (C) du 21 mai. Dès le 22, les larves parthénogénétiques se montraient en aussi grand nombre que les larves provenant des œufs fécondés et ne présentaient pas encore de différence sensible. Dès le 23, les différences s'accentuent entre les larves fécondées et les parthénogénétiques. Chez les premières si beaucoup sont encore en retard et à l'état de gastrula de $0^{mm},07$ à $0^{mm},08$ de diamètre : des plutei commencent à se former et les grands bras des plus avancés ont de $0^{mm},16$ à $0^{mm},17$ du sommet de la larve à l'extrémité des bras. Chez les parthénogénétiques les gastrulas sont à des états de dévelop-

pement très divers; elles ont $0^{mm},07$ de diamètre et $0^{mm},09$ de hauteur; quelques-unes seulement commencent à prendre la forme de plutei de $0^{mm},07$ de haut sur $0^{mm},13$ de large. Quant aux fécondés, après vingt-deux heures on ne voit que de petites gastrulas, dont les plus avancées ont $0^{mm},07$ de diamètre et $0^{mm},09$ de haut. D'autres sont fort attardées et encore à l'état de blastulas de $0^{mm},04$ de diamètre. Le 24, la différence s'accentue entre les fécondés et les parthénogénétiques. Chez les premiers, on trouve des plutei à bras courts de $0^{mm},19$; les plus avancés ont des bras de $0^{mm},24$ à $0^{mm},30$. Chez les parthénogénétiques, outre qu'il y a toujours des œufs non segmentés, la plupart des larves ont $0^{mm},09$ de haut sur $0^{mm},13$ de large; quelques plutei sont plus développés et leurs grands bras atteignent $0^{mm},21$. Pour les fécondés, après vingt-quatre heures, où beaucoup d'œufs ne sont point développés, les plus avancés commencent à prendre la forme de plutei; mais les bras n'ont que $0^{mm},072$ de long (il semble que les *Arbacia* supportent mal le retard).

» Cette culture est abandonnée.

» Le 25, chez les fécondés, il y a encore des larves à tout les états, y compris celui de blastula et de plutei à bras courts de $0^{mm},16$; mais les plus avancés ont des bras de $0^{mm},30$ à $0^{mm},35$. Chez les parthénogénétiques il y a beaucoup de larves attardées et quelques gastrulas n'ont encore que $0^{mm},10$ de diamètre, par contre il y a un grand nombre de plutei; la longueur de bras variant de $0^{mm},14$ à $0^{mm},24$.

» Le 26, pour les fécondés, tous les plutei sont fort développés et à peu près de même taille, les bras des plus grands atteignant $0^{mm},38$; pour les parthénogénétiques, on trouve des larves à tous les états et en majorité fort attardées, et les plus grands plutei ont des bras de $0^{mm},24$.

» Une différence remarquable entre les fécondés et les parthénogénétiques est que l'angle formé par les bras des premiers est en moyenne de 37°, tandis que l'angle des bras des parthénogénétiques est en moyenne de 78°.

» II. Pour les Toxopneustes, nous avons dit que la première culture (A), où la parthénogenèse avait été d'abord constatée, était exclue de ces mesures. La culture (B) du 11 mai a montré quelques larves parthénogénétiques très rares, tandis que la culture (C) n'en montrait aucune. Pour l'une comme pour l'autre, les fécondés suivaient leur développement normal.

» La culture (D) du 16, faite avec une seule femelle, n'a pas montré des parthénogénétiques, tandis que les cultures (E) du même jour, faites avec plusieurs, en a montré quelques-unes. Les fécondés se développent. Les meilleures cultures ont été (FG) du 17 et la culture (H) du 26. Toutes donnant des larves parthénogénétiques en grand nombre et des larves pouvant être en avance sur les fécondés.

» III. *Sphærechinus granularis*. — Les séries A, B, C, G ne donnent pas de larves parthénogénétiques, bien que les œufs fécondés se développent normalement.

» La série (E) du 25 n'a donné qu'une ou deux larves parthénogénétiques, tandis que les fécondés se développaient. La série (F) du 26 était formée d'œufs dont beaucoup n'étaient pas mûrs; quelques larves seulement et des segmentations par les fécondés; rien parmi les parthénogénétiques. La série la plus intéressante est la série D du 23. Dès le 24, les larves parthénogénétiques et les fécondés sont au même état de gastrulas de $0^{mm},13$ à $0^{mm},14$ de diamètre, mais la hauteur parmi les parthénogénétiques est de $0^{mm},8$ au lieu de $0^{mm},12$ à $0^{mm},14$ chez les fécondés. On retrouve, les

jours suivants, une certaine avance des larves parthénogénétiques sur les autres; c'est le seul cas du genre constaté chez les *Sphœrechinus*.

» *Conclusion.* — Les trois espèces d'Oursins que j'ai pu étudier étant susceptibles de se développer parthénogénétiquement, bien que rarement et dans des conditions que nous ne saurions déterminer complètement encore, ces animaux se trouvent complètement disqualifiés pour des recherches du genre de celles publiées par M. Lœb [*On the nature of the process of fertilization and the artificial production of normal larvoe* (*pluplei*) *from the un fertilized eggs' of the sea urchin* (*American Journal of Physiology*, vol. III, october 2, n° 3; 1899)], sur lesquelles je reviendrai dans une prochaine publication. »

ZOOLOGIE. — *Étude sur l'appareil digestif du* Brachytrupes achatinus, *Stoll* (1). Note de M. L. **Bordas**, présentée par M. Edmond Perrier.

« L'appareil digestif du *Brachytrupes achatinus*, complètement déroulé, dépasse environ deux fois et demie la longueur du corps de l'Insecte. Sa partie moyenne est contournée et décrit deux tours de spire presque concentriques : disposition un peu différente de celle présentée par l'intestin du *Br. membranaceus*. De plus, cet organe est encore caractérisé : 1° par la structure du gésier, qui est pourvue d'une forte armature chitineuse interne composée de six rangées de dents très aiguës qui font de cet organe un appareil masticateur de premier ordre, dépassant en puissance celui de tous les autres Orthoptères, et 2° par la disposition et le mode d'embouchure des tubes de Malpighi, qui s'ouvrent dans un réceptacle (*vessie*) tubuleux et bifide, qui se continue par un conduit excréteur impair (*urètre*), cylindrique et peu sinueux, débouchant directement à la partie antérieure de l'intestin terminal.

» Les *glandes salivaires*, bien que indépendantes du tube digestif, doivent cependant être décrites en quelques mots à cause de leur volume et de leur structure. Ces organes sont pairs, volumineux et disposés en grappes ramifiées, terminées par des *acini* pluricellulaires, ovoïdes ou cylindriques. Ils entourent l'œsophage, les parois latérales du jabot ou sont appliqués contre les parties sternales des segments thoraciques, au-dessus du système ner-

(1) Le Mémoire complet, *Contribution à l'histoire naturelle des Gryllidæ*, 100 p. et 40 fig., sera inséré dans les *Annales de l'Institut colonial de Marseille*, 1900.

veux. La masse ventrale est de beaucoup la plus volumineuse. Les divers canalicules et canaux se fusionnent de façon à ne former, de chaque côté, qu'un conduit excréteur unique qui se jette finalement dans un *réservoir salivaire*. Ce dernier est cylindrique, peu sinueux, entouré par les *acini* glandulaires, et présente une structure qui rappelle celle des tubes trachéens. Il se continue par un court conduit efférent qui va déboucher à la base de la mâchoire correspondante, un peu en arrière de la mandibule située du même côté.

» Le *pharynx* fait directement suite à la cavité buccale et a la forme d'un infundibulum élargi en avant et rétréci en arrière. Il est suivi par un *œsophage* très court. Leurs parois sont recouvertes d'une *intima* chitineuse interne portant de très fines denticulations.

» Le *jabot* est une vaste poche mesurant près de 12^{mm} de longueur. Sa moitié antérieure est presque cylindrique, tandis que son extrémité postérieure forme un large cæcum situé latéralement. Ses parois sont plissées, et vers l'extrémité postérieure de la face ventrale existe une aire où les plissements sont longitudinaux, perpendiculaires aux premiers et dirigés vers un petit orifice circulaire faisant communiquer le jabot au *pédoncule cylindrique* placé en avant du gésier.

» La partie la plus curieuse à étudier du tube digestif du *Brachytrupes* est, sans contredit, le *gésier*. C'est un organe globuleux, presque régulièrement sphérique et prolongé, en avant, par un appendice tubuleux qui l'unit à l'extrémité postéro-inférieure du jabot.

» Le *gésier*, indépendamment de sa forme, de sa puissante et épaisse musculature, contient intérieurement *six* rangées longitudinales de dents qui font de cet organe un appareil broyeur et triturant par excellence. Nulle part, chez les autres Orthoptères, sauf peut-être chez la *Gryllotalpa*, on ne trouve une pareille complication de dents et denticules.

» Chaque rangée ou *colonne longitudinale* est séparée de ses voisines par deux tigelles latérales et comprend, en moyenne, de 15 à 18 rangées transversales parallèles, portant chacune une forte dent médiane à trois branches et deux dents latérales tronconiques. Chaque *dent médiane* comprend trois branches ou pointes : une centrale et deux latérales. La branche centrale affecte une forme triangulaire ; elle est très forte, de nature chitineuse et recourbée en arrière. Son extrémité libre se termine par une pointe simple ou double, et ses bords latéraux sont garnis de denticulations, courtes et acérées, au nombre de 8 à 10, et disposées à la façon des dents de scie. Les branches latérales sont beaucoup moins fortes que la médiane. Elles sont courtes, larges, concaves vers le haut et denticulées sur leur bord.

La dent tout entière se prolonge dans la musculature du jabot par une double racine chitineuse.

» Les *dents latérales* sont à peu près en même nombre que les médianes. Ce sont des tubercules pyramidaux, à base rectangulaire élargie et terminés, à leur sommet, par une pointe conique, très dure et de nature chitineuse.

» Chacune des six colonnes dentaires va peu à peu en diminuant de diamètre au fur et à mesure qu'elle se rapproche de l'intestin moyen. Les dents changent ensuite brusquement de forme et de structure et se continuent par de petits bourrelets chitineux, formant *six valvules,* disposées régulièrement à l'entrée de l'intestin moyen. Le *gésier,* par sa puissante armature chitineuse interne, constitue donc un *appareil masticateur* fort compliqué, ayant surtout pour fonction de compléter l'action triturante des mâchoires et des mandibules.

» L'*intestin moyen,* qui vient ensuite, porte, à son origine, deux volumineux *cæcums* ou *appendices intestinaux,* larges, aplatis verticalement, recouvrant les parois latérales du gésier et ne laissant libres que les faces supérieure et inférieure. L'un de ces cæcums (le gauche) porte deux diverticules sphériques postérieurs. L'intestin moyen est remarquable par sa longueur, par les deux replis spiralés qu'il décrit, par son diamètre et surtout par la structure histologique de ses parois.

» L'*intestin terminal* débute par une partie rétrécie dont les replis sont perpendiculaires à ceux de la région antérieure. Le tube se dilate ensuite, passe sous les tours de spire formés par la partie médio-intestinale, se dirige finalement en arrière et se rétrécit ensuite pour se dilater de nouveau et former une poche ovoïde appelée *rectum.* Autour de ce dernier existent six bandelettes longitudinales, constituant les *glandes rectales.*

» C'est vers la partie antérieure de l'intestin terminal, un peu en arrière de l'intestin moyen, que vient déboucher le conduit excréteur impair des *tubes de Malpighi.* Ce canal s'ouvre au sommet d'une courte papille, recouverte en partie par les replis intestinaux. C'est un tube cylindrique, légèrement sinueux, qui s'élargit et se bifurque à son extrémité libre et donne ainsi naissance à deux cæcums tubuleux, plus ou moins allongés et légèrement arqués, dans lesquels viennent déboucher les tubes de Malpighi. Ces derniers sont cylindriques, minces, longs, sinueux, de couleur blanchâtre et forment, à la surface du réceptacle urinaire, un chevelu inextricable. Ces deux tubes collecteurs peuvent être comparés à *une vessie urinaire* et le conduit excréteur impair est l'homologue d'un *urètre.*

» Cette disposition, très caractéristique, est toute différente de celle

qu'on observe chez les autres *Gryllidæ*. En effet, le réservoir collecteur des tubes de Malpighi des divers *Gryllus* est cordiforme; celui de la *Gryllotalpa* se prolonge par deux cæcums tubuleux, et enfin, chez les *Brachytrupes*, le conduit vecteur unique des tubes urinaires, non seulement se dilate légèrement à son extrémité libre, mais encore se ramifie et donne naissance à deux réservoirs longs et cylindriques.

» Au point de vue histologique, l'*urètre* (*Gryllotalpa*, *Brachytrupes*, etc.) comprend : 1° une enveloppe musculaire épaisse, formée par des fibres longitudinales externes et circulaires internes; 2° une assise cellulaire chitinogène, et 3° une *intima* chitineuse interne plissée. Le lumen central est irrégulier et étoilé. Le *réceptacle urinaire* est entouré d'une mince membrane musculaire et est recouvert intérieurement par un épithélium formé par de hautes cellules cylindriques, pourvues de gros noyaux, très apparentes et nettement séparées les unes des autres par des parois latérales. »

MINÉRALOGIE. — *La prehnite considérée comme élément constitutif de calcaires métamorphiques*. Note de M. A Lacroix, présentée par M. Fouqué.

« La *prehnite* ne joue aucun rôle pétrographique essentiel dans les gisements où elle est actuellement connue; c'est un minéral d'origine filonienne (fentes de roches diverses, mais particulièrement de roches basiques; filons métallifères) ou de nature secondaire, empruntant dans ce dernier cas ses éléments constitutifs aux minéraux dont elle occupe la place, notamment aux feldspaths dans les roches basiques ([1]).

» Il n'en est plus de même pour le nouveau genre de gisement dont la description fait l'objet de cette Note. La prehnite y joue en effet le rôle d'élément constitutif de calcaires métamorphiques, observés sur de grands espaces; elle donne à ces roches un caractère tout spécial.

» Ces calcaires abondent dans la vallée du Bastan ou de Barèges (Hautes-Pyrénées). Cette vallée, dirigée sensiblement E.-N.-E., se trouve sur la lisière septentrionale du massif granitique de Néouvielle. Elle est taillée dans les assises calcaréoschisteuses du dévonien, qui constituent en avant

([1]) Je citerai notamment l'abondance de la prehnite associée au grossulaire et parfois à l'albite comme produit d'altération des feldspaths de la diorite, dont les filons minces traversent la *picrite* d'Adé (Hautes-Pyrénées).

du granite les pics aigus d'Espade, de Campana, de la Piquette déras lids. Une série de ravins N.-N.-O. (ravins d'Ourditz près du col du Tourmalet, de Campana, d'Espade, de Lienz) entaillent ces couches sédimentaires perpendiculairement à leur direction et se prolongent dans le granite lui-même. Ces ravins fournissent, par suite, de nombreuses coupes parallèles dans lesquelles il est possible de suivre pas à pas l'action progressive du métamorphisme de contact du granite.

» Quand on part des assises intactes, à 700^m ou 800^m du granite, pour atteindre celui-ci, on voit que les calcaires, tout en conservant leur abondant pigment charbonneux, se chargent progressivement de grains microscopiques de zoïsite, de grenat, puis ces minéraux deviennent plus distincts, macroscopiques, les grenats présentent la forme de petits rhombododécaèdres (pyrénéite).

» On voit alors apparaître des cristaux d'orthose, d'axinite. Le pigment charbonneux devient de moins en moins abondant à mesure que la cristallinité augmente; il disparaît complètement quand les calcaires sont devenus marmoréens. A ce moment, le grenat, en énormes cristaux, est accompagné de pyroxène, d'épidote, etc.; de plus, les cornéennes, résultant du métamorphisme des lits calcaires et siliceux qui accompagnent les calcaires, au lieu d'être compacts comme dans la zone carburée, présentent une cristallinité très grande, ils s'enrichissent en orthose, en albite; c'est enfin dans cette zone décarburée de contact immédiat que se trouvent les grandes masses de roches à axinite (*limurites*) dont je me suis occupé dans une précédente Communication ([1]).

» Au voisinage du col du Tourmalet et particulièrement à l'entrée des ravins d'Ourditz et de Campana, les calcaires carburés, dans lesquels commencent à apparaître les cristaux distincts de pyrénéite, sont extrêmement riches en petites masses lenticulaires, parfois très régulières et que l'on pourrait prendre au premier abord pour des fossiles. Elles ont de 1^{mm} à 2^{mm} de diamètre; sur les surfaces exposées à l'air, elles présentent un aspect rugueux et comme scoriacé. Quand leurs formes sont nettes, on voit que ces petites lentilles sont constituées par des empilements de lames, à axes imparfaitement parallèles; parfois on les voit groupées d'une façon régulière, comme les feuillets d'un livre, autour d'un axe commun, formant ainsi des rosettes d'une remarquable régularité.

» L'examen microscopique montre qu'en général les lentilles qui nous occupent ne

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 673; 1898.

sont pas homogènes; elles sont constituées par des grains de zoïsite sans orientation optique commune; elles constituent donc des pseudomorphoses.

» De loin en loin, on voit cependant un minéral à orientation uniforme, englobant pœcilitiquement tous ces grains de zoïsite; enfin dans quelques points j'ai trouvé ce même minéral intact englobant en grand nombre de petites plages de calcite. Il possède un clivage parallèle à l'aplatissement; sa bissectrice aiguë est positive et normale à l'aplatissement : $2E = 120°$ environ.

Dans les sections perpendiculaires à l'aplatissement, l'extinction se produit suivant les traces du clivage; la biréfringence maximum que je n'ai pu mesurer exactement, faute de sections convenablement orientées, atteint 0,03.

» Le minéral purifié autant que possible a une densité voisine de 2,9; il est fusible au chalumeau en un verre blanc bulleux, donne de l'eau dans le tube à haute température; il est insoluble dans les acides avant calcination, ne contient que de la silice, de l'alumine et de la chaux.

» Tous ces caractères concourent à le faire considérer comme une variété de prehnite, dont la forme rappelle celle de la *koupholite*, trouvée dans les fentes des cornéennes de la Piquette déras lids.

» Dans la zone décarburée de la même région, j'ai recueilli de la prehnite en masses lamellaires associées à de l'orthose au milieu des calcaires marmoréens.

» La formation de prehnite, dans des calcaires métamorphiques et son association avec du grenat grossulaire s'explique aisément par la parenté chimique de ces deux minéraux; on peut, en effet, considérer la prehnite comme le sel acide $[SiO^4]^3 Al^2 Ca^2 H^2$ d'un orthosilicate dont le sel neutre $[SiO^3]^3 Al^2 Ca^3$ est le grossulaire.

» Il est probable toutefois que, si la prehnite n'a pas encore été observée dans de semblables conditions, cela tient au défaut de stabilité de ce sel acide dans un milieu, très calcaire et en même temps alumineux et de la facilité avec laquelle il perd sa molécule d'hydrogène pour se transformer en zoïsite $[SiO^3]^3 Al^2 Ca^2 [Al.OH]$ et sans doute aussi en grossulaire; il me semble, en effet, probable que bien des grains de grenat dépourvus de formes géométriques qui accompagnent notre prehnite doivent être le résultat d'une pseudomorphose de ce genre.

» Comme conclusion d'un ordre plus général, la production de la prehnite au sein d'un calcaire métamorphique et la formation de ce minéral dans les fentes des roches métamorphiques de la même région apportent un nouvel argument à ceux que j'ai déjà tirés de l'existence, dans les mêmes conditions, d'axinite, d'orthose, d'albite, etc., pour démontrer l'identité d'origine des actions pneumatolitiques *endiguées* dans les fissures des roches métamorphiques pour produire des *minéraux filoniens*, ou *dif-*

fusées dans les sédiments eux-mêmes pour donner naissance aux *phénomènes de contact* des roches éruptives. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur les combinaisons des nucléines avec les composés métalliques, les alcaloïdes et les toxines* [1]. Note de M. H. STASSANO, présentée par M. Armand Gautier.

« Le mercure que j'ai isolé des nucléines des organes d'animaux empoisonnés par le sublimé [2] s'y trouve à l'état de véritable combinaison, ainsi que le prouvent les réactions suivantes :

» 1. Le sulfhydrate d'ammoniaque ne produit immédiatement aucun changement dans une solution de ces nucléines; ce n'est que très lentement qu'apparaît au fond du tube à essai où l'on opère un petit dépôt de sulfure de mercure; il augmente sensiblement à partir de vingt-quatre heures, mais il ne représente pas la totalité du mercure contenu dans la solution nucléinique.

» 2. L'électrolyse accélère beaucoup la séparation du mercure des nucléines, en la rendant complète; cependant, la fixation du mercure au pôle négatif n'est pas aussi rapide que si ce métal s'y trouvait à l'état libre; sa séparation ne s'effectue qu'au fur et à mesure de la décomposition des nucléines par le courant.

» 3. L'hématoxiline, en solution aqueuse (le réactif de Macallum pour les composés organiques de fer), est troublée et précipitée par le bichlorure de mercure dissous dans de l'eau ou dans du sérum sanguin; elle reste, par contre, inaltérée, gardant sa coloration rouge violet, dans une solution de nucléines contenant du mercure.

» De même, le sulfhydrate d'ammoniaque ne met que lentement en liberté l'arsenic des nucléines des tissus d'animaux empoisonnés par l'acide arsénieux; le sulfure d'arsenic se précipite difficilement.

» J'ai trouvé que ce même réactif, dans le même temps, enlève aux nucléines le fer fixé expérimentalement dans les tissus vivants. Il semble donc que ces différents composés nucléiniques ont le même degré de stabilité, quel que soit le sel métallique entré dans la combinaison.

» Par rapport au sulfhydrate d'ammoniaque, la stabilité de ces combinaisons nucléiniques tient le milieu entre celle de l'hématogène et celle de l'hématine et des autres nucléines ferrugineuses naturelles, qui résistent toutes à l'action du sulfure d'ammonium (*Bunge*).

---

(1) Travail des laboratoires de Toxicologie de la Préfecture de police et de Physiologie de la Sorbonne.

(2) *Comptes rendus*, juin 1900.

» L'éther en milieu alcalin extrait en quelques minutes la strychnine et la morphine des nucléines qui les contiennent. En soumettant à l'électrolyse les solutions des composés nucléiniques de ces alcaloïdes, on constate la mise en liberté du sel toxique parallèlement à celle de l'acide phosphorique des acides nucléiniques en voie de décomposition : signe évident de la présence dans les nucléines des alcaloïdes à l'état de combinaison.

» Pour obtenir rapidement les alcaloïdes des tissus, il est inutile de les extraire des nucléines auxquelles ils se trouvent combinés. La séparation des nucléines par la digestion pepsique demande deux jours environ. La préparation des nucléoalbumines par le procédé d'Halliburton se fait, au contraire, en moins d'une heure. L'éther alcalin, ou tout autre dissolvant, extrait aussi parfaitement les alcaloïdes des nucléo-albumines que des nucléines.

» Le procédé d'Halliburton est expéditif. On hache finement le tissu et l'on broie autant que possible le mélange avec du chlorure de sodium à poids égal. Les nucléo-albumines se solubilisent et abandonnent les parois cellulaires pour passer dans la solution concentrée de sel : un contact d'une demi-heure suffit. Si l'on jette alors la bouillie saline dans une grande quantité d'eau, la teneur en sel de la solution diminuant notablement, les nucléoalbumines se séparent et montent à la surface du liquide, où elles forment une couche blanche, très facile à recueillir. Dans leur rapide ascension, elles entraînent d'autres albuminoïdes, des fragments même de tissus, mais on peut aisément les débarrasser de ces impuretés en les lavant à grande eau, puis en les disssolvant dans une solution de carbonate de soude (de 1 à 5 pour 100) et les précipitant par l'acide acétique (solution à 10 pour 100). En répétant deux fois ce traitement, on obtient un produit assez pur, ayant toutes les propriétés des nucléo-albumines.

» C'est grâce à la connaissance de l'intervention prépondérante des noyaux des cellules dans l'absorption, et à la rapidité du procédé Halliburton, que j'ai pu tenter l'extraction des toxines des tissus, extraction demeurée jusqu'à présent irréalisable. J'ai commencé par la recherche de la ricine, considérant que cette toxine végétale, de nature moins délicate que les toxines bactériennes, résisterait sans doute mieux à mes premiers essais. Les difficultés rencontrées n'ont pas été aussi nombreuses que je le prévoyais.

» De 500^{gr} de foie, rate et reins d'un chien injecté dans les veines avec un demi-gramme de ricine, j'ai obtenu une quantité assez grande de nucléoalbumines, lesquelles m'ont donné une dissolution très chargée dans environ 200^{cc} de solution de carbonate de soude à 1 pour 100. Un demi-centimètre cube de cette dissolution a tué des souris en moins de douze heures, avec l'intense hypérémie intestinale de l'empoisonnement ricinique : le sang du cœur était stérile. Cette solution passant à travers la bougie Chamberland, pour la rendre aseptique, devient excessivement étendue, parce que les

nucléoalbumines filtrent très mal; cependant, elle tue encore les souris en trois à quatre jours à la dose de $1^{cc},5$. Les souris témoins, injectées avec une dose plus forte (2^{cc}) d'une solution de nucléoalbumines identiques mais exemptes de combinaison toxique, ont survécu à l'épreuve.

» J'ai cherché à dégager, par l'électrolyse, la ricine à laquelle cette solution doit sûrement sa toxicité. Un léger courant, pendant une à deux heures, suffit à la décomposition de 20^{cc} à 30^{cc} de solution filtrée de nucléoalbumines; on y ajoute une goutte de sulfure alcalin; le début de l'opération est marqué par l'apparition de l'acide phosphorique; la fin est indiquée par le fait qu'on ne retrouve plus de substances précipitables par l'acide acétique lorsque les nucléines, puis les acides nucléiniques, ont été décomposés entièrement.

» Pour séparer la ricine du phosphore et de tous les dérivés albuminoïdes de décomposition des nucléoalbumines riciniques, je l'ai précipitée par l'alcool, réactif qui offre, en plus, l'avantage de séparer en milieu neutre, en les rendant insolubles, la plupart des albuminoïdes.

» Lorsque la décomposition par l'électrolyse d'une solution de nucléoalbumines est terminée, le liquide qui reste est neutralisé s'il est nécessaire. On ajoute alors à ce liquide trois à quatre volumes d'alcool concentré. Vingt-quatre heures après on décante le précipité contenant à la fois la ricine et les albumines coagulées. On évapore le reste d'alcool qui mouille le précipité et l'on reprend celui-ci par de l'eau salée qui dissout la ricine, mais non les albuminoïdes dont il fallait se débarrasser.

» Cette solution de ricine, qu'on aseptise par filtration à la bougie, est très active : 6^{cc} tuent un cobaye de 500^{gr} en moins de douze heures.

» Appliquant ce même procédé à la recherche de la toxine du tétanos, je suis parvenu à retirer des nucléoalbumines tétanigènes, soit des organes d'un chien injecté six heures seulement avant d'être sacrifié, soit des organes d'un chien tué vingt-quatre heures après l'injection : les deux chiens ont été injectés dans les veines et à dose massive. L'un des deux, pesant 12^{kg}, a reçu 10^{cc} d'une toxine fraîchement préparée à l'Institut Pasteur, tuant les souris à la dose de $\frac{1}{1000}$ de centimètre cube et les cobayes à celle de $\frac{1}{100}$ de centimètre cube. Les organes dont je me suis servi pour ces essais ont été le foie, la rate et les reins. Les solutions de nucléoalbumines tétaniques obtenues ont tué les souris à la dose de $1^{cc},5$ en trois, quatre ou cinq jours. En reprenant le précipité de toxine tétanique, obtenu en traitant par l'alcool le résidu de la solution électrolysée par un volume de solution physiologique égale à celui de la solution organique décomposée, j'ai disposé d'un liquide presque aussi toxique que le premier.

» Je pense que le procédé que je viens de décrire pour isoler les deux toxines du ricin et du tétanos permettra, à peu de différence près, d'extraire des tissus animaux les autres toxines végétales ou bactériennes et les albumoses en général. »

MICROBIOLOGIE. — *Colorabilité élective des filaments sporifères du* Spirobacillus gigas *vivant, par le bleu de méthylène.* Note de M. **A. Certes**, présentée par M. Roux.

« Depuis mes expériences et celles de Brandt et d'Henneguy, qui datent de 1881, on sait que le protoplasma *vivant* peut absorber certaines couleurs d'aniline. Il ne semble pas, cependant, qu'en dehors des observations que j'ai présentées au Congrès de l'Afas à Nancy ([1]) (1886), l'action des substances colorantes sur les microbes *vivants* ait été étudiée par les biologistes. Dans la Note présentée au Congrès de Nancy, je résumais mes recherches sur ce point, ainsi qu'il suit :

» Je n'ai pas encore parlé de l'effet de ces divers colorants sur les microbes vivants. C'est qu'en effet l'analyse et l'interprétation des phénomènes constatés sont particulièrement difficiles. Certains microbes meurent et se colorent; d'autres se colorent et continuent à se mouvoir; d'autres enfin, les uns mobiles, les autres immobiles, ne se colorent pas... Je dois cependant signaler un fait intéressant qui a toute la netteté désirable.

» Les microbes très variés de l'intestin du crapaud commun restent mobiles et se colorent, pour la plupart, en bleu avec le bleu C2B et le violet Dahlia 170, en vert avec le vert acide et le malachite-Grün, mais avec cette particularité que, dans les bâtonnets où il y a des spores, la coloration se concentre sur les spores, tandis qu'elle est diffuse dans les bâtonnets qui n'en ont pas. Il semble donc qu'on soit en présence d'un mode de reproduction nucléaire et que les spores soient le produit de la condensation de la matière chromatique diffuse dans les bâtonnets qui ne sont pas en voie de sporulation ([2]).

» La difficulté de faire des observations de coloration *élective,* bien précises, sur des filaments aussi ténus que ceux des microbes s'est trouvée résolue lorsque j'ai eu découvert, en 1889, le *Spirobacillus gigas* des citernes d'Aden, dont la longueur, non déroulé, peut atteindre exceptionnellement 400^{μ} et facilement 150^{μ} et 160^{μ} et dont le nombre de tours de

---

([1]) *De l'emploi des matières colorantes dans l'étude physiologique et histologique des infusoires, des microorganismes et des éléments anatomiques vivants.* Cf. aussi *Comptes rendus hebdomadaires de la Société de Biologie*, séances des 17 mars 1885 et 21 avril 1886

([2]) Ces conclusions sont à rapprocher de celles formulées par le professeur Künstler dans une Note récente : *Remarques sur certains points de l'histoire de la vie des organismes inférieurs* (*Comptes rendus*, 21 mai 1900, p. 1416).

spires varie de 2 à 20, 40, 100, parfois même 130 et 140. La largeur des spires est de 4^{μ} à 6^{μ}. Avec cet organisme, qui ne se rencontre jusqu'ici que sur les côtes du golfe d'Aden, la difficulté est d'obtenir des cultures et non de voir, même à des grossissements relativement faibles, les réactions qui se produisent. Les cultures ne réussissent pas, même à l'étuve, pendant les mois d'hiver. Le *Sp. gigas* est saisonnier; il ne pousse guère, du moins sous notre climat, que de juin à septembre. De plus, les sédiments qui m'ont été obligeamment rapportés en 1889 et 1890 par le Dr Jousseaume ne sont plus revivifiables. Fort heureusement, ceux de 1893 (¹), dont les cultures étaient restées stériles en janvier et février derniers, ont fort bien réussi en juin, ce qui m'a permis de reprendre et de contrôler mes expériences de coloration sur les Spirobacilles.

» Placés dans une solution faible de bleu de méthylène, ces organismes se colorent en bleu et continuent à se mouvoir, au début, avec la même agilité. La survie des individus colorés peut se prolonger jusqu'au lendemain, à la chambre humide, si l'on a soin de ne pas les priver d'oxygène par l'interposition d'un cover (²). L'action du réactif est fort différente suivant le stade de l'évolution des spirobacilles. Dans les deux ou trois premiers jours de leur apparition dans les cultures, les individus *vivants*, de toute taille, sont entièrement et uniformément colorés en bleu comme les individus immobiles. Dès que la période de sporulation commence, à côté d'individus entièrement colorés on constate la présence d'individus de diverses tailles, colorés partiellement et de la manière la plus nette. En d'autres termes ainsi que le montre le dessin (³), on trouve, dans un même individu, des anneaux colorés juxtaposés à des anneaux incolores, groupés de la manière la plus variée et sans règle fixe apparente (⁴).

(¹) Ces derniers sédiments viennent d'Obock et de Djibouti.

(²) C'est ainsi que des préparations tout à fait démonstratives ont pu être placées sous les yeux des membres de la Société zoologique de France dans la séance du 26 juin 1900.

(³) Cette Planche sera publiée ultérieurement.

(⁴) Exemples, extraits de mes notes de laboratoire :

A. 30 anneaux colorés	D. 4 anneaux colorés.	F. 4 anneaux incolores.
dont un seul, le	2 » incolores.	15 » colorés.
6e, non coloré.	8 » colorés.	5 » incolores.
B. 1 anneau coloré.	12 » incolores.	4 » colorés.
2 » incolores.	9 » colorés.	4 » incolores.
		2 » colorés.
Total... 33 anneaux.	Total... 35 anneaux.	Total... 34 anneaux.

» Les individus sporifères qui apparaissent peu après dans les cultures donnent la clef de ces phénomènes de coloration élective qui acquièrent alors d'autant plus de netteté que les individus sont plus gros, que les tours de spire des anneaux dans lesquels se forment les spores sont toujours moins serrés et que ces spirilles sporifères se meuvent plus lentement avec des mouvements en zigzag qui facilitent l'observation. On voit ainsi que les spores, bien que restées réfringentes, ont, sauf de rares exceptions, absorbé la matière colorante, que les filaments qui les portent sont, en général, plus faiblement colorés, parfois même incolores, et que dans les individus dont les spores sont localisées à une extrémité ou sur un point déterminé du filament, les anneaux qui ne portent pas de spores sont presque toujours incolores. Tout se passe donc selon mes prévisions de 1886 et comme si la matière chromatique d'abord diffuse s'était condensée pour former les spores.

» Ces expériences délicates ne réussissent bien qu'à la condition d'user de matières colorantes bien déterminées (1) en solution très faible et toujours au moment précis où apparaissent les premiers individus sporulés. Les phénomènes décrits dans cette Note ne sont bien visibles que sur le vivant. Les organismes tués se colorent rapidement d'une manière uniforme et il est extrêmement difficile d'obtenir des préparations fixées dans lesquelles la coloration différentiée soit tout à fait nette. »

VITICULTURE. — *Un remède préventif contre la maladie mannitique des vins.* Note de M. **P. Carles.**

« En 1891, nous avons indiqué que la mannite existait parfois en abondance dans certains vins de l'Algérie. Ce fait reçut au début plusieurs

---

C. 4 anneaux colorés.	E. 2 anneaux incolores.	H. 7 anneaux sporulés bleuâtres.
8 » incolores.	2 » colorés.	4 anneaux incolores.
3 » colorés.	8 » incolores.	
	3 » colorés.	6 » colorés.
	9 » incolores.	8 » incolores.
	2 » colorés.	2 » avec spores légèrement colorés.
	4 » incolores.	
Total... 15 anneaux.	Total... 30 anneaux.	Total... 27 anneaux.

(1) Le bleu d'Ehrlich et les bleus de méthylène chimiquement purs de Grubler et de Höchst, par exemple.

interprétations; mais on reconnut vite qu'il était la conséquence d'une fermentation vicieuse et que ce vice coïncidait avec une surélévation de température à la cuve. Pendant ce temps, M. Blarez trouvait aussi une quantité notable de mannite dans quelques vins de la Gironde purs et d'autres chimistes dénonçaient le même fait dans d'autres pays. Tous ces vins avaient des allures maladives.

» Au même moment, nous démontrions (¹) que lorsqu'on soumet un fruit sucré et très peu acide, un fruit surmûri, tel que la figue sèche, à la fermentation, ce fruit donnait toujours de la mannite; mais que la dose de cette mannite diminuait d'autant plus qu'on ajoutait dans le moût davantage d'acide tartrique, acide favori du ferment alcoolique (²). Bien mieux, cette même mannite ne se produisait plus dès que l'acidité du milieu atteignait 6^{gr} par litre environ, exprimés en acide sulfurique, ou 10^{gr} exprimés en acide tartrique. Quant à l'acidité du vin, elle était d'autant moindre, dans une certaine mesure, que l'acidité première du moût était plus élevée.

» L'année suivante, en 1894, MM. Gayon et Dubourg découvraient le microbe spécial producteur de la mannite; et en le cultivant dans un bouillon artificiel, ils constataient que les acides déterminaient dans la pullulation de ce microbe une gêne telle, qu'il ne se produisait plus de mannite, dès que l'acidité du milieu sucré atteignait de 6^{gr} à 7^{gr}, exprimés en acide sulfurique.

» Notons au passage que c'est là le degré d'acidité normal des moûts rouges girondins. Néanmoins, les deux observations relatives à l'acidité et indiquées par M. P. Carles d'un côté et MM. Gayon et Dubourg de l'autre, passèrent longtemps inaperçues, malgré leur concordance et leurs conséquences pratiques. On savait qu'une chaleur anormale à la cuve était un des facteurs notoirement favorables à la fermentation mannitique et l'on s'attacha uniquement à l'empêcher de se produire. C'était assurément de la sagesse.

» Cependant, comme dans les contrées chaudes les vendanges sont toujours précoces et qu'alors la réfrigération des moûts est quelquefois impraticable; comme, d'autre part, ces moyens sont insuffisants pour empêcher la maladie mannitique dans les raisins surmûris par le soleil ou un coup de sirocco, il nous a paru utile de rechercher si, par la seule aci-

---

(¹) *Feuille vinicole de la Gironde* et *Moniteur vinicole de Paris*. Juillet 1893.

(²) Il nous a semblé que l'acide tartrique était un véritable régularisateur de la fermentation normale.

dulation des moûts, on n'arriverait pas à des résultats similaires, même en cuve surchauffée.

» Dans ce but, en octobre dernier, nous avons ajouté à un lot de raisins noirs un dixième environ de raisins blancs atteints de *Botrytis cinerea,* porteurs habituels de ferment mannitique; nous avons foulé et pressé. A l'aide de carbonate de potasse, l'acidité du jus a été saturée; et le tout, jus et marc, a été divisé également en six flacons pareils. Dans chacun d'eux, nous avons délayé les proportions d'acide tartrique indiquées plus bas. Puis, le groupe entier a été porté à une étuve bien réglée à 38°-39°. Au bout de cinq jours, la fermentation était achevée; on a laissé refroidir; on a décanté, exposé au froid et quelques semaines après on a procédé à l'analyse.

Numéros des vins	1	2	3	4	5	6
Grammes d'ac. tartrique ajoutés par litre de moût neutralisé	2	4	6	8	10	12
Acidité correspondante en SO^4H^2.	1,30	2,60	3,91	5,20	6,50	7,80
Alcool à l'ébullioscope (degré).	7,90	7,80	7,90	8,25	8,50	8,40
Extrait sec à 100° (brut)	28,00	26,50	24,25	19,00	18,25	19,50
Sucre réducteur	1,66	1,61	1,58	traces	traces	0,90
Tartre cristallisable	1,50	1,90	2,10	2,00	2,15	3,05
Acidité totale en SO^4H^2	3,25	4,41	4,19	4,11	3,10	3,57
Acidité volatile en SO^4H^2	2,20	3,27	2,54	1,95	0,90	1,00
Couleur du vin	cassée	tr. cass.	peu cass.	belle	belle	belle
Mannite (environ)	10,00	8,50	6,00	0,50	0,00	0,00

» *Conclusions.* — Ce Tableau nous enseigne que lorsque la fermentation du raisin se produit en milieu surchauffé, c'est-à-dire à 38°-39° :

» 1° Il se produit, comme à 20°-25°, une quantité de mannite d'autant plus élevée que l'acidité initiale du moût était inférieure à 10^gr^, traduite en acide tartrique;

» 2° Qu'à ce degré d'acidité (10^gr^) et au-dessus, les moûts ne produisent plus de mannite, mais fournissent le degré alcoolique le plus fort;

» 3° Que le degré d'acidité totale du vin est d'autant plus faible que l'acidité initiale du moût était encore voisine de 10°, exprimés en acide tartrique; ce qui prouve bien que l'addition d'acide tartrique aux moûts ne produit pas des vins verts;

» 4° Que le degré d'acidité volatile du vin est en rapport étroit avec celui de la mannite;

» 5° Que l'exagération d'acidité volatile est toujours préjudiciable à la dégustation, à la conservation et à la beauté de la couleur du vin;

» 6° Que la présence de la mannite soustrait les vins aux règles du rapport *alcool-extrait* et *alcool-acide* et permet le vinage;

» 7° Que l'acide tartrique ajouté se retrouve dans les marcs, le tartre ou les lies, sous la forme de bitartrate de potasse, susceptible de compenser par sa valeur une bonne part du prix de l'acide tartrique. »

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures et demie.

G. D.

ERRATA.

(Séance du 25 juin 1900.)

Note de M. *Henri Stassano*, Le rôle du noyau des cellules dans l'absorption :

Page 1782, ligne 28, *ajoutez* dont les noyaux sont très bien colorés par le carmin.
Page 1783, ligne 2, *au lieu de* nucléines, *lisez* toxines.

Note de M. *Œchsner de Coninck*, Sur un nouveau dérivé de la benzophénone :

Page 1769, ligne 6, *au lieu de* puisqu'elle arrive à, *lisez* puis elle arrive à.